



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q76211

Tamotsu SUZUKI

Appln. No.: 10/601,578

Group Art Unit: 3731

Confirmation No.: 8208

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: June 24, 2003

For: METHOD OF FORMING GLOSSY IMAGE

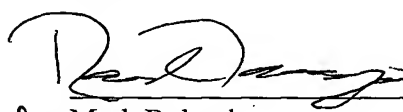
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

 REG. NO. 47,125
for Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-184871

Date: September 10, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 6 月 2 5 日
Date of Application:

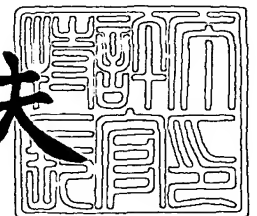
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 1 8 4 8 7 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 1 8 4 8 7 1]

出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-40870

【提出日】 平成14年 6月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/40

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 鈴木 保

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108589

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 市川 利光

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光沢画像の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に光熱変換層と画像形成層とをこの順に積層し、光熱変換層にポリアミドイミド樹脂を含有し、画像形成層に平板状無機化合物粒子及び金属の少なくともいずれか、並びにチクソトロピック剤を含有する熱転写シート（A）、

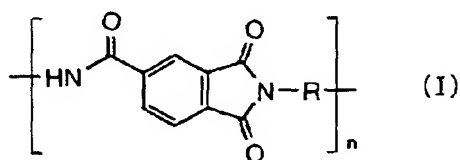
光熱変換層にポリアミドイミド樹脂を含有し、画像形成層に透過性着色物質を含有する熱転写シート（B）、

並びに受像層を有する受像シートを用い、

該受像層に熱転写シート（A）及び熱転写シート（B）の画像形成層をそれぞれレーザー熱転写することを特徴とする光沢画像の形成方法。

【請求項 2】 前記ポリアミドイミド樹脂が下記一般式（I）で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の光沢画像の形成方法。

【化 1】

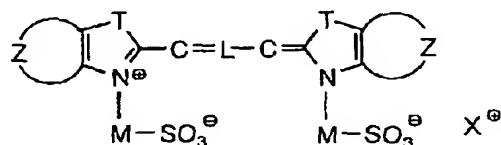


[R は 2 価の連結基を示す。n は 10 ～ 100 の整数である。]

【請求項 3】 前記光熱変換層に光熱変換物質として下記一般式（II）で表される色素を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光沢画像の形成方法。

【化 2】

一般式（II）



[式中、Zは、ベンゼン環、ナフタレン環又は複素芳香族環を形成するための原子団を表し、Tは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)(R^3)-$ 、又は $-C(R^4)=C(R^5)-$ を表す。R¹、R² 及びR³ は、各々独立にアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、R⁴ 及びR⁵は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、アシル基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、又はスルホンアミド基を表す。Lは、5個若しくは7個のメチン基が共役二重結合によって連結されて生じる3価の連結基を表し、Mは、2価の連結基を表し、X⁺は、陽イオンを表す。]

【請求項4】 前記光熱変換層をレーザ光照射した時の光吸収率が70～95%であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光沢画像の形成方法。

【請求項5】 レーザ熱転写におけるレーザ光が、複数個配列された0.5W以上の半導体レーザであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光沢画像の形成方法。

【請求項6】 受像シートがクッション性層を有していることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光沢画像の形成方法。

【請求項7】 受像シートの受像表面の粗さが、スムースター値で5mmHg以下、中心線平均表面粗さRaが0.04～0.3μmであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の光沢画像の形成方法。

【請求項8】 前記金属がアルミニウム、金、銀、銅及び亜鉛から選ばれる少なくともいずれかであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の光沢画像の形成方法。

【請求項9】 平板状無機化合物粒子がパール顔料であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の光沢画像の形成方法。

【請求項10】 パール顔料が雲母粉末であることを特徴とする請求項9に記載の光沢画像の形成方法。

【請求項11】 チクソトロピック剤が、脂肪酸アミド又は酸化ポリエチレンである請求項1～10のいずれかに記載の光沢画像の形成方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、レーザー光を用いて高解像度のフルカラー画像を形成する画像形成方法に関する。特に、本発明はデジタル画像信号からレーザー記録により、印刷分野におけるカラープルーフ（DDCP：ダイレクト・ディジタル・カラープルーフ）、あるいはマスク画像を作製するのに有用な画像形成方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

グラフィックアート分野では、カラー原稿からリスフィルムを用いて作製された一組の色分解フィルムを使用して印刷版の焼付けが行われるが、一般に、本印刷（実際の印刷作業）の前に色分解工程での誤りや色補正の必要性等をチェックするために、色分解フィルムからカラープルーフを作製している。カラープルーフには、中間調画像の高再現性を可能とする高解像力の実現や、高い工程安定性等の性能が望まれている。また、実際の印刷物に近似したカラープルーフを得るために、カラープルーフに使用される材料としては、実際の印刷物に使用される材料、例えば基材としては印刷本紙を、色材としては顔料を用いることが好ましい。また、カラープルーフの作製方法としては、現像液を用いない乾式の方法の要望が高い。

【0003】

乾式のカラープルーフ作製法として、最近の印刷前工程（プリプレス分野）における電子化システムの普及に伴い、デジタル信号から直接カラープルーフを作製する記録システムが開発されている。このような電子化システムは、特に高画質のカラープルーフを作製するのが目的であり、一般的には、150線/インチ以上の網点画像を再現する。デジタル信号から高画質のプルーフを記録するためには、デジタル信号により変調可能で、かつ記録光を細く絞り込むことが可能なレーザー光を記録ヘッドとして用いる。このため、レーザー光に対して高い記録感度を示し、かつ、高精細な網点を再現可能にする高解像力を示す画像形成材料の開発が必要となる。

【0004】

レーザー光を利用した転写画像形成方法に用いられる画像形成材料としては、支持体上に、レーザー光を吸収して熱を発生する光熱変換層、及び顔料が熱溶解性のワックス、バインダー等の成分中に分散された画像形成層をこの順に有する熱溶解転写シート（特開平5-58045号公報）が知られている。これらの画像形成材料を用いる画像形成方法では、光熱変換層のレーザー光照射領域で発生した熱によりその領域に対応する画像形成層が溶解し、転写シート上に積層配置された受像シート上に転写され、受像シート上に転写画像が形成される。

【0005】

また、特開平6-219052号公報には、支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、非常に薄層（0.03～0.3 μ m）の熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられた熱転写シートが開示されている。この熱転写シートでは、レーザー光を照射されることによって、前記熱剥離層の介在により結合されている画像形成層と光熱変換層との間の結合力が、低減され、熱転写シート上に積層配置した受像シート上に、高精細な画像が形成される。前記熱転写シートを用いた画像形成方法は、所謂「アブレーション」を利用しており、具体的には、レーザー光の照射を受けた領域で、熱剥離層が一部分解し、気化するため、その領域での画像形成層と光熱変換層との間の接合力が弱まり、その領域の画像形成層が上に積層した受像シートに転写される現象を利用している。

【0006】

これらの画像形成方法は、受像シート材料として受像層（接着層）を付設した印刷本紙を用いることができること、色の異なる画像を次々と受像シート上に転写することによって多色画像が容易に得られること等の利点を有し、特にアブレーションを利用する画像形成方法は、高精細な画像が容易に得られるという利点を有し、カラープルーフ（DDCP：ダイレクト・デジタル・カラープルーフ）、あるいは高精細なマスク画像を作製するのに有用である。

【0007】

DTP環境が進む中、CTP（Computer To Plate）使用先は中間のフィルム出し工程がなくなり、校正刷りやアナログ方式のプルーフからDDCP方式によるプルーフ

ニーズが強くなってきているが、近年さらに高品位・高安定性で、印刷一致性に優れた大サイズのDDCPが望まれている。

レーザー熱転写方式は高解像度での印画が可能であり、従来から①レーザー昇華方式、②レーザーブレーション方式、③レーザー溶融方式等のシステムがあるが、いずれも記録網点形状がシャープでないという問題があった。①のレーザー昇華方式は色材として染料を用いているため、印刷物近似性が十分ではなく、かつ色材が昇華する方式であるため網点の輪郭がぼやけてしまい、解像度が十分高くないという問題があった。一方、レーザーブレーション方式は色材として顔料を用いているため印刷物近似性は良好であるが、色材が飛散する方式であるため昇華方式と同様に網点の輪郭がぼやけてしまい、解像度が十分高くないという問題があった。更に③のレーザー溶融方式も溶融物が流動するのでクリヤーな輪郭が出ないという問題があった。

また、従来用いられている熱転写シートは、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色を用いる、いわゆる、プロセスカラーに限定され、再現可能な色相の範囲が限定されていた。

上記の4色による色再現の困難な特色として、金属光沢を有する特色、特に金銀カラーのニーズがある。これらの色種の再現においては平板状無機粒子を使用することによって達成することが知られているが、感度や解像度の面で改善が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、レーザー熱転写材料を用いて、種々の色相の金属光沢感を付与し、性能安定性、感度及び解像度が優れた光沢画像の形成方法を提供することにある。更に、本願発明の他の目的は高品位・高安定性で、印刷一致性に優れた大サイズのDDCPを提供できる光沢画像の形成方法を提供することである。また、本発明は異なる温湿度条件下において、マルチビームであるレーザー光により、高エネルギーでレーザー記録した場合も、画質が良好であり、安定した転写濃度の画像を受像シート上に形成し得る光沢画像の形成方法を提供する

ことを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

(1) 支持体上に光熱変換層と画像形成層とをこの順に積層し、光熱変換層にポリアミドイミド樹脂を含有し、画像形成層に平板状無機化合物粒子及び金属の少なくともいずれか、並びにチクソトロピック剤を含有する熱転写シート (A)、光熱変換層にポリアミドイミド樹脂を含有し、画像形成層に透過性着色物質を含有する熱転写シート (B)、

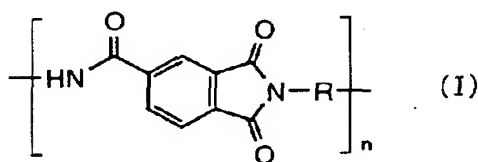
並びに受像層を有する受像シートを用い、

該受像層に熱転写シート (A) 及び熱転写シート (B) の画像形成層をそれぞれレーザー熱転写することを特徴とする光沢画像の形成方法。

(2) 前記ポリアミドイミド樹脂が下記一般式 (I) で表されることを特徴とする上記 (1) に記載の光沢画像の形成方法。

【0010】

【化3】



【0011】

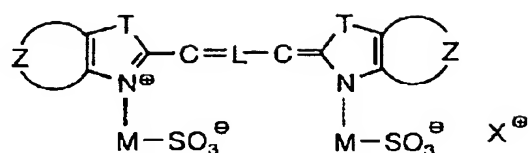
[Rは2価の連結基を示す。nは10～100の整数である。]

(3) 前記光熱変換層に光熱変換物質として下記一般式 (II) で表される色素を含有することを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載の光沢画像の形成方法。

【0012】

【化 4】

一般式(II)



【0013】

[式中、Zは、ベンゼン環、ナフタレン環又は複素芳香族環を形成するための原子団を表し、Tは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{Se}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^1)-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)-$ 、又は $-\text{C}(\text{R}^4)=\text{C}(\text{R}^5)-$ を表す。R¹、R²及びR³は、各々独立にアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、R⁴及びR⁵は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、アシル基、アシルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、又はスルホンアミド基を表す。Lは、5個若しくは7個のメチン基が共役二重結合によって連結されて生じる3価の連結基を表し、Mは、2価の連結基を表し、X⁺は、陽イオンを表す。]

(4) 前記光熱変換層をレーザ光照射した時の光吸収率が70～95%であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の光沢画像の形成方法。

(5) レーザ熱転写におけるレーザ光が、複数個配列された0.5W以上の半導体レーザであることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の光沢画像の形成方法。

(6) 受像シートがクッション性層を有していることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の光沢画像の形成方法。

(7) 受像シートの受像表面の粗さが、スムースター値で5mmHg以下、中心線平均表面粗さRaが0.04～0.3μmであることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の光沢画像の形成方法。

(8) 前記金属がアルミニウム、金、銀、銅及び亜鉛から選ばれる少なくともいずれかであることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載の光沢画像の形成方法。

(9) 平板状無機化合物粒子がパール顔料であることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載の光沢画像の形成方法。

(10) パール顔料が雲母粉末であることを特徴とする上記(9)に記載の光沢画像の形成方法。

(11) チクソトロピック剤が、脂肪酸アミド又は酸化ポリエチレンである上記(1)～(10)のいずれかに記載の光沢画像の形成方法。

(12) 上記(1)記載の熱転写シート(A)、熱転写シート(B)及び受像シートを用い、受像層に熱転写シート(A)及び熱転写シート(B)の画像形成層をそれぞれレーザー熱転写し、その後受像層上の画像形成層を更に印刷本紙に転写することを特徴とする光沢画像の形成方法。

【0014】

【発明の実施の形態】

我々、発明者は高品位・高安定性で、印刷一致性に優れたB2/A2以上更にはB1/A1以上の大サイズのDDCPを提供するために鋭意検討した結果、本紙転写・実網点出力・顔料タイプのB2サイズ以上の画像形成材料および出力機と高品位CMSソフトからなるDDCP用レーザー熱転写記録システムを開発した。

我々が開発したレーザー熱転写記録システムの性能の特徴、システム構成及び技術ポイントの概要は次の通りである。性能の特徴は①ドット形状がシャープであるため、印刷物近似性に優れた網点を再現できる。②色相の印刷物近似性が良好である。③記録品質は環境温湿度の影響を受けにくく、また繰り返し再現性が良いため、安定したプルーフを作成できる。このような性能の特徴が得られる材料の技術的ポイントは薄膜転写技術を確立したこと、レーザー熱転写システムに要求される材料の真空密着保持性・高解像度記録への追従・耐熱性の改良がポイントである。具体的には①赤外吸収色素の導入による光熱変換層を薄膜化すること、②高T_gポリマー導入による光熱変換層の耐熱性を強化すること、③耐熱性顔料導入により色相安定化を図ること、④ワックス、無機顔料等の低分子成分添加により接着力・凝集力をコントロールすること、⑤光熱変換層へのマット材添加により、画質劣化を伴わないで真空密着性を付与すること等が挙げられる。システムの技術的ポイントは①記録装置の多数枚連続集積のためのエアー搬送、②

熱転写装置の、転写後カール低減のための本紙上挿入、③システム接続拡張性を持たせた汎用出力ドライバーの接続等が挙げられる。このように我々が開発したレーザー熱転写記録システムは多様な性能の特徴、システム構成及び技術ポイントによって構成されている。しかしこれらは例示であって、本発明はこれらの手段に限定されるものではない。

【0015】

我々は個々の素材、光熱変換層、画像形成層、受像層などの各塗布層、各熱転写シートや受像シートなどは個々バラバラに存在するのではなく有機的、総合的に機能するようにすべきであり、更にこれら画像形成材料は記録装置や熱転写装置と組み合わせられて最高の性能を発揮するものであるとの考えの基に開発を行った。我々は画像形成材料の各塗布層や構成する素材を十分吟味しそれらの素材の特長を最大限に引き出す塗布層を作り画像形成材料とし、この画像形成材料が最高の性能を発揮するような各種の物理特性の適当な範囲を見出した。その結果、各素材、各塗布層、各シートや物理特性との関係を極め、さらには画像形成材料と記録装置や熱転写装置と有機的、総合的に機能させることにより、思いもかけず、高性能な画像形成材料を見出すことが出来た。

【0016】

このような我々が開発したシステムにおける本発明の位置付けは、上記高性能な画像形成材料に好適な多色画像形成材料を提供するものであり、従来のプロセスカラーでは得られない色相を有する多色画像を提供することができる重要な発明である。

即ち、本発明は、支持体上に光熱変換層と画像形成層とをこの順に積層し、光熱変換層にポリアミドイミド樹脂を含有し、画像形成層に平板状無機化合物粒子及び金属の少なくともいずれか、並びにチクソトロピック剤を含有する熱転写シート（A）、光熱変換層にポリアミドイミド樹脂を含有し、画像形成層に透過性着色物質を含有する熱転写シート（B）、並びに受像層を有する受像シートを用い、該受像層に熱転写シート（A）及び熱転写シート（B）の画像形成層をそれぞれレーザー熱転写することを特徴とする光沢画像の形成方法である。

以下、平板状無機化合物粒子及び金属をあわせて「光沢顔料」ということもあ

る。また、単に「熱転写シート」という場合は、熱転写シート（A）及び熱転写シート（B）両方を含むものとする。

【0017】

本発明は熱転写シートの光熱変換層の光学濃度（ OD_{LH} ）と光熱変換層の層厚 T_{LH} の比 OD_{LH}/T_{LH} （ μm 単位）を 4.36 以上に制御することが好ましい。 OD_{LH}/T_{LH} の上限は、特になく大きければ大きいほど好ましいが、現時点では他の特性とのバランスを考慮すれば 10 程度が限界である。

本発明は熱転写シートの OD_{LH} は、本発明の画像形成材料を記録するに際して、使用するレーザー光のピーク波長における光熱変換層の吸光度を言い、公知の分光光度計を用いて測定を行うことができる。本発明では、（株）島津製作所製 UV-分光光度計 UV-240 を用いた。また、上記 OD_{LH} は支持体込みのものから支持体単独の値を差し引いた値とする。

OD_{LH}/T_{LH} は記録時の熱伝導性に関わり、感度および記録の温湿度依存性を大きく左右する指標となる。 OD_{LH}/T_{LH} を上記範囲とすることにより記録時の受像シートへの転写感度を高くすると共に記録時の温湿度依存性を小さくすることができる。

即ち、 OD_{LH}/T_{LH} を大きくすることにより、転写画像の解像度を好ましくは 2400 dpi 以上、更に好ましくは 2600 dpi 以上の解像度でしかも好ましくは記録面積 515 mm×728 mm 以上、更に好ましくは 594×841 mm 以上のサイズで画像を記録することができる。

また、光熱変換層の層厚は、0.03～1.0 μm であるのが好ましく、0.05～0.5 μm であるのがより好ましい。

【0018】

また、本発明は熱転写シート（B）の画像形成層の光学濃度（ OD_I ）と画像形成層の層厚 T_I の比 OD_I/T_I （ μm 単位）を 1.5 以上とすることが好ましく、1.8 以上とすることが更に好ましく、2.50 以上とすることが特に好ましい。

OD_I/T_I の上限は、特になく大きければ大きいほど好ましいが、現時点では他の特性とのバランスを考慮すると 6 程度が限界である。

OD_I/T_I は、画像形成層の転写濃度と転写画像の解像度の指標となる。 OD_I/T_I を上記範囲とすることにより転写濃度が高くかつ解像度の良好な画像を得ることができる。また、画像形成層をより薄膜とすることにより色再現性を向上させることができる。

OD_I は熱転写シートから受像シートに転写された画像を更に特菱アート紙に本紙転写したものを、濃度計 (X-rite938、X-rite社製) にてイエロー (Y)、マゼンタ (M)、シアン (C) またはブラック (K) 等の各色の色モードにて測定されて得られる反射光学濃度を言う。即ち、本発明に用いる任意の色用の各熱転写シートの OD_I は、レッドフィルター (シアン用フィルター)、ブルーフィルター (イエロー用フィルター) またはグリーンフィルター (マゼンタ用フィルター) を介して測定した場合に最大の値を示すものを意味する。

OD_I は、0.5～3.0が好ましく、0.8～2.0がより好ましい。

【0019】

更に、本発明は各熱転写シートの画像形成層および前記受像シートの受像層の水に対する接触角を各々7.0～120.0°とすることが好ましい。接触角は画像形成層と受像層との相溶性、つまり転写性に関わる指標であり、さらには30.0～100.0°が好ましい。また、受像層の水に対する接触角は86°以下であることが更に好ましい。接触角を上記範囲とすることにより転写感度を高くすることができ、また記録特性の温湿度依存性を小さくできるという点で好ましい。

また本発明の各層表面の水に対する接触角はコンタクトアングルメーター (Contact Angle Meter) CA-A型 (協和界面科学 (株) 製) を用いて測定した値である。

【0020】

また、本発明では表面張力低下剤を用いることにより記録画像を大画面で形成できる。多色画像の記録面積は好ましくは515mm×728mm以上のサイズであり、更に好ましくは多色画像の記録面積が594×841mm以上のサイズである。受像シートのサイズは465×686mm以上のサイズである。

【0021】

次に本発明の内容を含め、我々が開発したシステムの全体について以下に説明する。本発明のシステムでは薄膜熱転写方式を発明、採用したことによって高解像度、高画質化を達成した。本発明のシステムでは解像度が2400 dpi 以上、好ましくは2600 dpi 以上の転写画像を得ることの出来るシステムである。薄膜熱転写方式とは層厚が0.01～0.9 μ の薄膜の画像形成層を部分的に溶解しない状態またはほとんど溶解しない状態で受像シートに転写する方式である。即ち記録された部分が薄膜として転写するため、極めて解像度の高い熱転写方式を開発したものである。薄膜熱転写を効率的に行う好ましい方法は、光記録によって光熱変換層内部をドーム状に変形させ、画像形成層を押し上げ、画像形成層と受像層との密着力を高め、転写しやすくすることである。この変形が大きいと画像形成層を受像層に押しつける力が大きいので転写しやすくなり、一方、変形が小さいと画像形成層を受像層に押しつける力が小さいので十分な転写が出来ない部分が出てくる。そこで薄膜転写に好ましい変形はレーザー顕微鏡（VK8500、キーエンス社製）により観察したもので、この変形の大きさは光熱変換層の記録部の光記録後の増加した断面積（a）と光熱変換層の記録部の光記録前の断面積（b）を加えた値を光熱変換層の記録部の光記録前の断面積（b）で除した値に100を乗じて計算される変形率で評価できる。即ち変形率＝ $\{(a+b) / (b)\} \times 100$ である。変形率は110%以上、好ましくは125%以上、更に好ましくは150%以上である。破断伸びを大きくすれば変形率は250%より大きくても良いが、通常は250%程度に押さえることが好ましい。

薄膜転写における画像形成材料の技術ポイントは以下の通りである。

1. 高熱応答性と保存性の両立

高画質を達成するためにはサブミクロンオーダーの薄膜の転写が必要であるが所望の濃度を出すためには、高濃度に顔料を分散した層を作る必要があり、熱応答性とは相反する。また、熱応答性は保存性（接着）とも相反する関係にある。これらの相反関係を新規なポリマー・添加剤の開発により解決した。

2. 高い真空密着性の確保

高解像度を追求した薄膜転写では転写界面は平滑な方が好ましいが、それでは十分な真空密着性が得られない。これまでの真空密着性付与の常識にとらわれず

、比較的粒径の小さなマット剤を多めに、画像形成層の下層に入れることで、熱転写シートと受像シート間に適度なギャップを均一に保ち、マット剤による画像の抜けが無く、薄膜転写の特徴を確保したまま、真空密着性を付与させた。

3. 耐熱性有機素材の使用

レーザー記録時にレーザー光を熱に変換する光熱変換層は約700℃に、顔料色材を含む画像形成層は約500℃にも達する。光熱変換層の素材として有機溶剤塗布可能な変性ポリイミドを開発すると共に、顔料色材として印刷用顔料よりも耐熱性が高く、安全で色相のあった、顔料を開発した。

4. 表面清浄性の確保

薄膜転写では熱転写シートと受像シート間のごみは画像欠陥となり、重大な問題である。機器外部からの進入・材料カッティングでの発生などがあり、材料管理だけでは不十分であり、機器にごみを除去する機構を付ける必要があったが、転写材料表面をクリーニングできる適度な粘着性を維持できる素材を見出し、搬送ローラー材質を変更することにより生産性を低下することなく、ごみの除去を実現した。

【0022】

以下、本発明のシステムの全体について詳述する。

本発明はシャープな網点による熱転写画像を実現し、かつ本紙転写及びB2サイズ以上の記録（515mm×728mm以上）が出来ることが好ましい。更に好ましくは、B2サイズは543mm×765mmであり、これ以上の大きさに記録が可能であるシステムである。

本発明が開発したシステムの性能の特長の一つはシャープなドット形状が得られるということである。このシステムで得られた熱転写画像は2400 dpi以上の解像度で印刷線数に応じた網点画像とすることができる。1つ1つの網点はにじみ・欠けがほとんどなく形状が非常にシャープであるため、ハイライトからシャドウまでの高範囲の網点をクリアーに形成することができる。その結果、イメージセッターやCTPセッターと同じ解像度で高品位な網点出力が可能であり、印刷物近似性の良い網点と階調を再現することができる。

【0023】

また、本発明が開発したシステムの性能の特長の二つ目は繰り返し再現性が良好であるということである。この熱転写画像は、網点形状がシャープであるためレーザービームに対応した網点を忠実に再現でき、また記録特性の環境温湿度依存性が非常に小さいため、幅広い温湿度環境下で色相・濃度とも安定した繰り返し再現性を得ることができる。

更に本発明が開発したシステムの性能の特長の三つ目は色再現が良好であるということである。このシステムで得られた熱転写画像は、印刷インクに使用されている着色顔料を用いて形成されており、また繰り返し再現性が良好なため高精度のCMS(カラーマネージメントシステム)を実現できる。

また、この熱転写画像は、Japanカラー、SWOPカラーなどの色相、即ち、印刷物の色相とほぼ一致させることができ、蛍光灯や白熱灯など光源が変わったときの色の見え方についても印刷物と同様の変化を示すことができる。

【0024】

また、本発明が開発したシステムの性能の特長の四つ目は文字品質が良好であるということである。このシステムで得られた熱転写画像は、ドット形状がシャープなので、微細文字の細線がきれよく再現できる。

次に本発明のシステムの材料技術の特徴について更に詳述する。DDCP用熱転写方式として、①昇華方式 ②アブレーション方式 ③熱熔融方式のものがある。①、②の方式は色材が昇華もしくは飛散する方式であるため網点の輪郭がぼやけてしまう。一方③の方式も熔融物が流動するのでクリアな輪郭が出ない。我々は薄膜転写技術を基本に、レーザー熱転写系での新たな問題点をクリアし、さらに高画質のものにするため、下記に述べる技術を盛り込んだ。材料技術の特徴の第1はドット形状のシャープ化である。レーザー光を光熱変換層で熱に変換し、隣接する画像形成層に伝え、画像形成層が受像層に接着することにより画像記録を行う。ドット形状をシャープにするためにはレーザー光により発生した熱が、面方向に拡散せずに転写界面まで伝えられ、加熱部／非加熱部の境界面で画像形成層がシャープに破断する。このために、熱転写シートにおける光熱変換層の薄膜化と画像形成層の力学特性を制御する。

ドット形状のシャープ化の技術1は光熱変換層の薄膜化である。シミュレーシ

ョンでは、光熱変換層は瞬間的に約700℃に達すると推定され、膜が薄いと変形や破壊がおこりやすい。変形・破壊が起こると光熱変換層が画像形成層とともに受像シートに転写したり、転写像が不均一になるという実害を生じる。一方、所定の温度を得るには膜中に光熱変換物質を高濃度に存在させねばならず、色素の析出や隣接層への移行といった問題も発生する。光熱変換物質としては従来カーボンが使用されることが多かったが、本材料ではカーボンに比べ使用量が少なくてすむ赤外吸収色素を用いた。バインダーは高温でも十分な力学強度を持ち、さらに赤外吸収色素の保持性のよいポリイミド系化合物を導入した。

このように、光熱変換特性の優れた赤外吸収色素及びポリイミド系などの耐熱性バインダーを選定することにより、光熱変換層を約0.5 μ m以下に薄膜化することが好ましい。

【0025】

また、ドット形状のシャープ化の技術2は画像形成層の特性の改良である。光熱変換層の変形が起こったり、または画像形成層そのものが高熱により変形すると、受像層に転写した画像形成層はレーザー光の副走査パターンに対応した厚みムラを生じ、そのため画像が不均一になり見かけの転写濃度が低下する。この傾向は画像形成層の厚みが薄いほど顕著である。一方、画像形成層の厚みが厚いとドットのシャープさが損なわれかつ感度も低下する。

この相反する性能を両立させるために、ワックス等の低融点物質を画像形成層に添加することより転写ムラを改良することが好ましい。また、バインダーの代わりに無機微粒子を添加することにより層厚を適正に上げることで、加熱部／非加熱部の界面で画像形成層がシャープに破断するようにし、ドットのシャープさ・感度を保ちつつ転写ムラを改良することができる。

【0026】

また、一般にワックス等の低融点物質は、画像形成層表面に滲み出たり、結晶化する傾向があり、画質や熱転写シートの経時安定性に問題を生じる場合がある。

この問題に対処するためには、画像形成層のポリマーとのSp値差が小さい低融点物質を使用することが好ましく、ポリマーとの相溶性を上げ、低融点物質の画

像形成層からの分離を防止することができる。また、構造の異なる数種類の低融点物質を混合することで共融化させ結晶化を防止することも好ましい。その結果、ドット形状がシャープでかつむらの少ない画像が得られる。

また、材料技術の特徴の第2は記録感度に温湿度依存性があるということを見出した点である。一般に、熱転写シートの塗布層が吸湿することで層の力学物性と熱物性が変化し、記録環境の湿度依存性が生じる。

この温湿度依存性を少なくするためには、光熱変換層の色素/バインダー系、および画像形成層のバインダー系を有機溶剤系にすることが好ましい。また、受像層のバインダーとしてポリビニルブチラールを選択すると共にその吸水性を小さくするためにポリマー疎水化技術を導入することが好ましい。ポリマー疎水化技術としては、特開平8-238858号公報に記載のようにヒドロキシル基を疎水基と反応させたり、2つ以上のヒドロキシル基を硬膜剤で架橋するなどが挙げられる。

【0027】

材料技術の特徴の第3は色相の印刷物近似性を改良した点である。サーマルヘッド方式のカラープルーフ（例えば、富士写真フイルム社製FirstProof）での顔料の色マッチング、安定分散技術に加え、レーザー熱転写システムで新たに生ずる下記の問題点をクリアした。即ち色相の印刷物近似性改良の技術1は高耐熱性顔料を使用した点である。通常、レーザー露光による印画時に画像形成層にも約500℃以上の熱がかかり、従来使用していた顔料では熱分解してしまうものがあったが、耐熱性の高い顔料を画像形成層に採用することによりこれを防止することができる。

そして、色相の印刷物近似性改良の技術2は赤外吸収色素の拡散防止である。印画時の高熱により、赤外吸収色素が光熱変換層から画像形成層に移行すると、色相が変化してしまうのを防止するために、前述したように保持力の強い赤外吸収色素/バインダーの組み合わせで光熱変換層を設計することが好ましい。

材料技術の特徴の第4は高感度化である。一般に、高速印画ではエネルギー不足となり特にレーザー副走査の間隔に対応する隙間が発生する。前述したように光熱変換層の色素高濃度化および光熱変換層・画像形成層の薄膜化は、熱の発生

/伝達の効率を上げることができる。さらに、加熱時に画像形成層がわずかに流動し隙間を埋める効果と受像層との接着性をあげる目的で、画像形成層へ低融点物質を添加することが好ましい。また、受像層と画像形成層との接着性を上げ、転写した画像の強度を十分持たせるために、受像層のバインダーとして例えば、画像形成層と同じポリビニルブチラールを採用することが好ましい。

【0028】

材料技術の特徴の第5は真空密着性の改良である。受像シートと熱転写シートは、真空密着によりドラム上に保持されることが好ましい。この真空密着は両シートの接着力制御により画像を形成しているため受像シートの受像層面と転写シートの画像形成層面のクリアランスに画像転写挙動が非常に敏感なので重要である。ゴミ等異物のきっかけで材料間のクリアランスが広がってしまうと画像欠陥や画像転写ムラが生じてしまう。

このような画像欠陥や画像転写ムラを防止するには、熱転写シートに均一な凹凸をつけることで、エアーのとおりをよくし均一なクリアランスを得ることが好ましい。

【0029】

真空密着性改良の技術1は熱転写シートとの表面凸凹化である。2色以上の重ね印画でも真空密着性の効果を十分に出せるように、凹凸は熱転写シートにつけた。熱転写シートに凹凸をつける方法としては、一般にエンボス処理等の後処理、塗布層へのマット剤添加があるが、製造工程簡略化、材料の経時安定化のためにマット剤添加が好ましい。マット剤は塗布層厚みより大きいものが必要であり、マット剤を画像形成層に添加するとマット剤の存在する部分の画像が欠落するという問題が発生するので、最適な粒径のマット剤を光熱変換層に添加することが好ましく、これにより画像形成層そのものはほぼ均一な厚みとなり、欠陥のない画像を受像シート上に得ることができる。

【0030】

次に本発明のシステムのシステム化技術の特徴について述べる。システム化技術の特徴1は記録装置の構成である。これまで述べたようなシャープなドットを確実に再現するため、記録装置側も高精度な設計が要求される。従来のレーザー

熱転写用記録装置と基本的構成は同様である。この構成はハイパワーの複数のレーザーを備えた記録ヘッドが、ドラム上に固定された熱転写シートと受像シートにレーザーを照射して記録する、いわゆるヒートモードのアウトードラム記録システムである。その中で、以下の態様が好ましい構成である。

記録装置の構成1はごみの混入を避けることである。受像シート及び熱転写シートの供給は、全自動ロール供給とする。少数枚のシート供給では人体から発生するごみの混入が多いので、ロール供給を採用した。

熱転写シートは各色各1ロールずつあるため、ローディングユニットが回転して各色のロールを切り替えるようにしている。各フィルムはローディング中にカッターで所定長に切断された後、ドラムに固定される。記録装置の構成2は記録ドラム上の受像シートと熱転写シートとの密着を強くすることである。受像シート及び熱転写シートの記録ドラムへの固定は真空吸着とする。メカ固定では受像シート及び熱転写シート間の密着力を強くできないため、真空吸着を採用した。記録ドラム上には多数の真空吸着孔を形成し、ドラム内部をブローや減圧ポンプなどにより減圧にすることによりシートがドラムに吸着される。受像シートが吸着されている上から熱転写シートがさらに吸着されるために、熱転写シートのサイズを受像シートより大きくする。最も記録性能に影響の大きい熱転写シートと受像シートの間のエアは、受像シートの外の熱転写シートだけのエリアから吸引される。

【0031】

記録装置の構成3は排出台上に複数枚安定に集積することである。本装置では、B2サイズ以上の大面積のシートを何枚も排出台上に重ねて集積できるものとする。熱接着性を持つ、既に集積されたフィルムAの受像層の上に次のシートBを排出すると、両者が貼りついてしまうことがある。貼りつくとも次のシートがきちんと排出されずにジャムが発生するので問題である。貼りつき防止にはフィルムAとBの接触を防止することが最善である。接触防止策としてはいくつかの方法が知られている。(a)排出台に段差を設けフィルム形状を平坦でなくすることによりフィルム間にすきまをつくる方法、(b)排出口を排出台よりも高い位置にして排出フィルムを上から落とす構造にする方法、(c)エアを両フィルムの上に噴出

して後から排出されるフィルムを浮き上がらせる方法、などがある。このシステムではシートサイズがB2と非常に大きいため、(a)、(b)の方法では構造が非常に大きくなってしまうので、(c)のエアースプレー法を採用した。そのためにエアースプレーを両シートの間に噴出して後から排出されるシートを浮き上がらせる方法を採用するものとする。

本装置の構成例を図2に示す。

以上のような本装置に画像形成材料を適用してフルカラーの画像を形成するシーケンス（以上、本システムの画像形成シーケンスという）を説明する。

1) 記録装置1の記録ヘッド2の副走査軸が副走査レール3により、また記録ドラム4の主走査回転軸並びに熱転写シートローディングユニット5が原点に復帰する。

2) 受像シートロール6が搬送ローラ7によってほどかれて記録ドラム4上に受像シート先端が記録ドラムに設けられた吸引孔を介して真空吸引されて固定される。

3) 記録ドラム4上にスクイズローラ8が降りてきて、受像シートを抑えつけながら、ドラムの回転により受像シートがさらに規定量搬送されたところで停止しカッター9によって規定長に切断される。

4) 更に記録ドラム4が1周して受像シートのローディングが終了する。

5) 次に受像シートと同様のシーケンスで、1色目—光沢顔料—の熱転写シート(A)が熱転写シートロール10Aから繰り出され、切断されてローディングされる。

6) 次に記録ドラム4が高速回転を始め、副走査レール3上の記録ヘッド2が動き始め、記録開始位置に到達したところで記録画像信号に従って記録ヘッド2により記録レーザーが記録ドラム4上に照射される。記録終了位置で照射を終了し、副走査レール動作、ドラム回転が停止する。副走査レール上の記録ヘッドを原点に戻す。

7) 記録ドラム上に受像シートを残したまま、熱転写シート(A)だけを剥がし取る。そのため、熱転写シート(A)の先端を爪でひっかけて排出方向に引っ張り出して、廃棄口32から廃棄箱35へ廃棄する。

8) 更に熱転写シート (B) について5) ~ 7) を繰り返す。例えば、熱転写シート (B) の記録順序は、黒、シアン、マゼンタ、イエロー、レッドあるいは更にブルー、オレンジ等の順序である。即ち、2色目—ブラック—の熱転写シート K が熱転写シートロール 10 K から、3色目—シアン—の熱転写シート C が熱転写シートロール 10 C から、4色目—マゼンタ—の熱転写シート M が熱転写シートロール 10 M から、5色目—イエロー—の熱転写シート Y が熱転写シートロール 10 Y 等から順次繰り出される。

一般の印刷順序とは逆であるが、これは後の工程の本紙転写によって本紙上の色順序が逆になるからである。尚、上記順番は特に制限されるものではなく、5) の工程で熱転写シート (B) を用い、8) の工程で熱転写シート (A) を用いてもよい。

9) 上記工程が完了すると、最後に記録済みの受像シートを排出台 31 まで排出する。ドラムから剥がしとる方法は7) の熱転写シートと同じであるが、熱転写シートと違い廃棄しないので、廃棄口 32 まで進んだところでスイッチバックによって排出台に戻す。排出台に排出される際には、排出口 33 の下からエアー 34 を噴出して複数枚の集積を可能にしている。

【0032】

上記熱転写シートロール及び受像シートロールの供給部位又は搬送部位の何れかの搬送ローラ 7 に、表面に粘着材料が配設された粘着ローラーを用いることが好ましい。

【0033】

粘着ローラーを設けることにより、熱転写シート及び受像シートの表面をクリーニングすることができる。

【0034】

粘着ローラーの表面に配設される粘着材料としては、エチレン—酢酸ビニル共重合体、エチレン—エチルアクリレート共重合体、ポリオレフィン樹脂、ポリブタジエン樹脂、スチレン—ブタジエン共重合体 (SBR)、スチレン—エチレン—ブテン—スチレン共重合体 (SEBS)、アクリロニトリル—ブタジエン共重合体 (NBR)、ポリイソプレン樹脂 (IR)、スチレン—イソプレン共重合体

(SIS)、アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ブチルゴム、ポリノルボルネン等が挙げられる。

【0035】

粘着ローラーは熱転写シート及び受像シートの表面と接触することにより、その表面をクリーニングすることができ、接触圧は接触していれば格別限定されない。

【0036】

粘着ローラーに使用する粘着性を有する素材のビッカース硬さHvは 50kg/mm^2 ($\approx 490\text{MPa}$) 以下であることが、異物であるゴミを十分に取り除き、画像欠陥を抑制可能であることから好ましい。

【0037】

ビッカース硬さというのは、対面角が 136 度の正四角錐形のダイヤモンド圧子に静荷重をかけて硬さを測定した硬さであり、ビッカース硬さHvは以下の式で求められる。

【0038】

$$\text{硬さHv} = 1.854 P / d^2 \text{ (kg/mm}^2\text{)} \approx 18.1692 P / d^2 \text{ (MPa)}$$

ここでP:荷重の大きさ (Kg)、d:くぼみの正方形の対角線長さ (mm)

【0039】

また本発明においては、上記の粘着ローラーに使用する粘着性を有する素材の 20°C における弾性率が 200kg/cm^2 ($\approx 19.6\text{MPa}$) 以下であることが、上記と同様に異物であるゴミを十分に取り除き、画像欠陥を抑制可能であることから好ましい。

【0040】

システム化技術の特徴2は熱転写装置の構成である。

記録装置で画像を印刷された受像シートを、印刷本紙（「本紙」と呼ぶ）に転写する工程を行うため、熱転写装置を使用する。この工程はFirst ProofTMと全く同じである。受像シートと本紙を重ねて熱と圧力をかけると両者が接着し、その後本紙から受像フィルムを引き剥がすと、画像と接着層だけが本紙上に残り、受像シート支持体とクッション層ははがれる。従って実用上は画像が受像シ

トから本紙に転写されることになる。

First ProofTMでは、アルミニウム製のガイド板の上に本紙と受像シートを重ねてヒートローラの間を通すことによって転写している。アルミニウムガイド板を使用するのは本紙の変形を防ぐためである。しかし、これをB2サイズの本システムに採用すると、B2より大きなアルミニウムガイド板が必要となり、装置の設置スペースが大きくなるという問題が発生する。そこで本システムではアルミニウムガイド板を使用しないで、更に搬送パスが180度回転して挿入側に排出されるような構造を採用したので、設置スペースは非常にコンパクトになった（図3）。しかしアルミニウムガイド板を使用しないために、本紙が変形するという問題が発生した。具体的には排出された本紙と受像シートの対が受像シートを内側にしてカールしてしまい、排出台の上で転がってしまう。この丸まった本紙から受像シートを引き剥がすのは作業として非常に困難である。

そこで、丸まりを防止する方法を考え、本紙と受像シートによる収縮量の差によるバイメタル効果と、熱ローラに巻きつかせる構造によるアイロン効果である。従来のように受像シートを本紙の上に重ねて挿入する場合には、挿入進行方向に対しての受像シートの熱収縮が本紙の熱収縮より大きいため、バイメタル効果によるカールは上が内側となり、アイロン効果の方向と同じなので相乗効果によりカールがひどくなる。ところが受像シートを本紙の下側になるように挿入すれば、バイメタル効果のカールは下向き、アイロン効果のカールは上向きとなるために、カールは相殺され問題なくなった。

【0041】

本紙転写のシーケンスは、以下である（以下、本システムで用いる本紙転写方法という）。この方法に用いる図3に示す熱転写装置41は、記録装置と違い手作業の装置である。

- 1) まず、本紙42の種類に応じて、ヒートローラ43温度（100～110℃）と転写時搬送速度をダイヤル（不図示）で設定する。
- 2) 次に挿入台の上に受像シート20を画像を上にして置き、画像上のほこりを除電ブラシ（不図示）で除去する。その上にほこりを除去した本紙42を重ねる。その際、下に置く受像フィルム20より上に置く本紙42のサイズの方が大き

いので、受像シート 20 の位置が見えなくなって位置あわせがやりにくい。この作業性を改善するために挿入台 44 上に受像シート・本紙それぞれの載置位置を示すマーク 45 をつけてある。本紙の方が大きい理由は、受像シート 20 が本紙 42 からずれてはみ出してヒートローラ 43 を受像シート 20 の受像層で汚してしまうことを防止するためである。

3) 受像シート・本紙を重ねたまま挿入口に押し込むと、挿入ローラ 46 が回転して両者をヒートローラ 43 に向かって送り出す。

4) 本紙先端がヒートローラ 43 の位置まで来たところで、ヒートローラがニップされ転写を開始する。ヒートローラは耐熱のシリコンゴムローラである。ここで圧力と熱が同時にかけられることによって、受像シートと本紙は接着される。ヒートローラ下流には耐熱シートでできたガイド 47 が設置されていて、受像シート・本紙対は上側ヒートローラとガイド 47 の間を、熱をかけたまま上方に搬送され、剥離爪 48 の位置でヒートローラから引き剥がされてガイド板 49 に沿って排出口 50 まで導かれる。

5) 排出口 50 から出てきた受像シート・本紙対は接着されたまま、挿入台の上に排出される。後は手作業で本紙 42 から受像シート 20 を引き剥がす。

システム化技術の特徴 2 はシステムの構成である。

以上の装置を、製版システム上に接続することによって、カラープルーフとしての機能を発揮できることになる。システムとしては、ある製版データから出力される印刷物と限りなく近い画質のプリント物が、プルーフから出力される必要がある。そこで、色や網点を印刷物と近づけるためのソフトウェアが必要である。具体的接続例を紹介する。

富士写真フイルム社製 CelebraTM という製版システムからの印刷物のプルーフをとる場合、システム接続としては以下ようになる。Celebra に CTP (Computer To Plate) システムを接続する。これで出力した印刷版を印刷機にかけることによって最終印刷物が得られる。Celebra にカラープルーフとして上記記録装置である富士写真フイルム社製 Luxel FINALPROOF 5600 (以下、FINALPROOF と記す) を接続するが、その間に色や網点を印刷物に近づけるためのプルーフドライブソフトウェアとして富士写真フイルム社製 PD システムTM を接続する。

Celebraでラスターデータに変換されたコントーン（連続調）データは、網点用の2値データに変換されてCTPシステムに出力され、最終的に印刷される。一方同じコントーンデータはPDシステムにも出力される。PDシステムは受け取ったデータを各色のテーブルによって前記印刷物に色が一致するように変換する。そして最後に前記印刷物の網点と一致するように網点用の2値データに変換し、FINALPROOFに出力する（図4）。

前記各色のテーブルは予め実験的に作成しておき、システム内に保存してある。作成のための実験とは次のようなものである。重要色データを、CTPシステム経由で印刷した画像と、PDシステム経由でFINALPROOFに出力した画像を用意し、その測色値を比較してその差が最小になるようにテーブルを作成する。

【0042】

以上のように、本発明は解像力の高い材料の能力を十分に発揮できるようなシステム構成を実現できた。

次に本発明のシステムに用いる材料である熱転写シートについて説明する。

熱転写シートの画像形成層表面の表面粗さRzとその裏面層表面の表面粗さRzの差の絶対値が3.0以下であり、受像シートの受像層表面の表面粗さRzとその裏面層表面の表面粗さRzの差の絶対値が3.0以下であることが好ましい。このような構成により、上記のクリーニング手段と相俟って画像欠陥を防止でき、搬送ジャムをなくし、更にドットゲイン安定性を向上させることができる。

【0043】

本明細書で、表面粗さRzというのは、JISのRz（最大高さ）に相当する十点平均面粗さのことをいい、粗さの曲面から基準面積分だけ抜き取った部分の平均面を基準面として、最高から5番目までの山の標高の平均値と最深から5番目までの谷底の深さの平均値との距離を入力換算したものである。測定には東京精密（株）製の触針式の3次元粗さ計（#704570A-3DF）を用いる。測定方向は縦方向とし、カットオフ値は0.08mm、測定面積は0.6mm×0.4mm、送りピッチは0.005mm、測定スピードは0.12mm/sである。

【0044】

上記の熱転写シートの画像形成層表面の表面粗さRzとその裏面層表面の表面粗

さRzの差の絶対値は1.0以下であり、また受像シートの受像層表面の表面粗さRzとその裏面層表面の表面粗さRzの差の絶対値が1.0以下であることが上記の効果をさらに向上させる観点から好ましい。

【0045】

更に、別の態様としては、熱転写シートの画像形成層表面とその裏面層表面の表面粗さ及び又は受像シートの表裏面の表面粗さRzが2~30 μ mであることが好ましい。このような構成によって、上記のクリーニング手段と相俟って画像欠陥を防止でき、搬送ジャムをなくし、更にドットゲイン安定性を向上させる。

【0046】

次に、レーザーを用いた薄膜熱転写による多色画像形成の機構の概略を図1を用いて説明する。

熱転写シート(A) 10aの平板状無機化合物粒子又は金属のような光沢顔料を含む画像形成層16aの表面に、受像シート20を積層した画像形成用積層体30を用意する。熱転写シート(A) 10aは、支持体12aと、その上に、光熱変換層14a、及び更にその上に、画像形成層16aを有し、受像シート20は、支持体22と、その上に、受像層24を有し、熱転写シート(A) 10aの画像形成層16aの表面には、受像層24が接触するように積層される(図1(a))。その積層体30の熱転写シート(A) 10aの支持体12a側から、レーザー光を画像様に時系列的に照射すると、熱転写シート(A) 10aの光熱変換層14aのレーザー光被照射領域が発熱し、画像形成層16aとの密着力が低下する(図1(b))。その後、受像シート20と熱転写シート(A) 10aとを剥離すると、画像形成層16aのレーザー光被照射領域16a'が、受像シート20の受像層24上に転写される(図1(c))。更にその後、同様にして、ブラック(K)、シアン(C)、マゼンタ(M)、及びイエロー(Y)等の透過性着色物質を含む熱転写シート(B)の画像形成層のレーザー光被照射領域16b'が受像シート20の受像層24上に転写される(図1(d))。

また上記多色画像形成において、熱転写シート(B)の画像形成層を先に受像層に転写し、その後熱転写シート(A)の画像形成層を転写して画像を形成してもよい。

さらに、上記受像シート上に転写されたレーザー光被照射領域 16 a' 及び 16 b' は、印刷本紙（図示せず）に一括で転写されてもよい。

【0047】

多色画像形成においては、光照射に用いられるレーザー光は、マルチビーム光であることが好ましく、特にマルチビーム 2 次元配列であることが好ましい。マルチビーム 2 次元配列とは、レーザー照射によって記録する際に、複数のレーザービームを使用し、これらのレーザービームのスポット配列が、主走査方向に沿って複数列、副走査方向に沿って複数行からなる 2 次元平面配列をしていることをいう。

マルチビーム 2 次元配列であるレーザー光を使用することにより、レーザー記録に要する時間を短縮することができる。

【0048】

使用されるレーザー光は、特に制限なく使用することができ、アルゴンイオンレーザー光、ヘリウムネオンレーザー光、ヘリウムカドミウムレーザー光等のガスレーザー光、YAGレーザー光等の固体レーザー光、半導体レーザー光、色素レーザー光、エキシマレーザー光等の直接的なレーザー光が利用される。あるいは、これらのレーザー光を二次高調波素子を通して、半分の波長に変換した光等も用いることができる。多色画像形成方法においては、出力パワーや変調のし易さ等を考慮すると、半導体レーザー光を用いることが好ましい。多色画像形成方法では、レーザー光は、光熱変換層上でのビーム径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ （特に $6 \sim 30 \mu\text{m}$ ）の範囲となるような条件で照射することが好ましく、また走査速度は 1 m/秒 以上（特に 3 m/秒 以上）とすることが好ましい。また、レーザー光は 0.5 W 以上であることが好ましい。

【0049】

また、多色画像形成は、ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、イエロー、マゼンタ、及びシアン等の各熱転写シートにおける画像形成層の層厚より大きく、かつ、 $0.5 \sim 0.7 \mu\text{m}$ であることが好ましい。このようにすることにより、ブラックの熱転写シートをレーザー照射した際に、転写ムラによる濃度の低下を抑えることができる。

前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚が $0.5\mu\text{m}$ 以上にする
ことで、高エネルギーで記録した際に、転写ムラがなく画像濃度が維持され、
印刷のプルーフとして必要な画像濃度を達成することができる。この傾向は、高
湿条件下でより顕著となるため、環境による濃度変化を抑えることができる。一
方、前記層厚を $0.7\mu\text{m}$ 以下にすることで、レーザー記録時に転写感度が維持
でき、小点の付きや、細線も改良される。この傾向は、低湿条件下でより顕著で
ある。また、解像力も良化できる。前記ブラックの熱転写シートにおける画像形
成層の層厚は、より好ましくは $0.55\sim 0.65\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは
 $0.60\mu\text{m}$ である。

【0050】

更に、前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層の層厚が、 $0.5\sim 0.7\mu\text{m}$ であり、前記イエロー、マゼンタ、及びシアン等の各熱転写シートにお
ける画像形成層の層厚が、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい
。

前記イエロー、マゼンタ、及びシアン等の各熱転写シートにおける画像形成層
の層厚を $0.2\mu\text{m}$ 以上にするすることで、レーザー記録時に転写ムラがなく濃度維
持が図られ、一方、 $0.5\mu\text{m}$ 以下にすることで、転写感度や解像力が改良でき
る。より好ましくは、 $0.3\sim 0.45\mu\text{m}$ である。

また、平板状無機化合物粒子又は金属のような光沢顔料を含む画像形成層の層
厚は $0.05\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $0.05\mu\text{m}$ 以上にする
ことにより、転写が可能となり、 $5\mu\text{m}$ 以下とすることで、解像度の観点で有利
である。更に $0.1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0051】

前記ブラックの熱転写シートにおける画像形成層は、カーボンブラックを含有
することが好ましく、該カーボンブラックは、着色力の異なる少なくとも2種類
のカーボンブラックからなることが、P/B（ピグメント／バインダー）比を一
定の範囲にしつつ、反射濃度を調節することができるため好ましい。

カーボンブラックの着色力は、種々の方法によって表されるが、例えば、特開
平10-140033号公報に記載のPVC黒度等が挙げられる。PVC黒度と

は、カーボンブラックをPVC樹脂に添加、2本ロールにより分散、シート化し、三菱化学(株)カーボンブラック「#40」、「#45」の黒度を各々1点、10点と基準値を定め、試料の黒度を視感判定により評価したものである。PVC黒度の異なる2種以上のカーボンブラックを、目的に応じて適宜選択して使用することができる。

【0052】

以下に、具体的なサンプル作製方法を述べる。

＜サンプル作製方法＞

250ccバンバリーミキサーにてLDPE(低密度ポリエチレン)樹脂に試料カーボンブラックを40質量%配合し、115℃、4分混練りする。

配合条件	LDPE樹脂	101.89g
	ステアリン酸カルシウム	1.39g
	イルガノックス1010	0.87g
	試料カーボンブラック	69.43g

次に、120℃で、2本ロールミルにてカーボンブラック濃度が1質量%になるように希釈する。

【0053】

希釈コンパウンド作製条件

LDPE樹脂	58.3g
ステアリン酸カルシウム	0.2g
カーボンブラック40質量%配合樹脂	1.5g

スリット幅0.3mmでシート化し、このシートをチップに切断、240℃のホットプレート上で $65 \pm 3 \mu\text{m}$ のフィルムに成形する。

【0054】

多色画像を形成する方法としては、前述したように前記熱転写シートを用いて、光沢顔料を熱転写した受像シートと同一の受像シート上に多数の画像層(画像が形成された画像形成層)を繰返し重ね合せて多色画像を形成してもよく、複数の受像シートの受像層上に一旦画像を形成した後、印刷本紙等へ再転写することにより、多色画像を形成してもよい。

後者については、例えば、光沢顔料を含む画像形成層と相互に異なる色相を有する色材を含む画像形成層を有する熱転写シートを用意し、これと、受像シートとを組み合わせた画像形成用積層体を独立に複数種以上（例えば、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック、レッド等）製造する。各々の積層体に、例えば、色分解フィルタを介して、画像に基づくデジタル信号に従うレーザー光照射を行い、それに続いて、熱転写シートと受像シートとを剥離し、各受像シートに各色の色分解画像を独立に形成する。

次に、形成された各々の色分解画像を、別に用意した印刷本紙等の実際の支持体、もしくはそれに近似した支持体上に順次積層させることにより、多色の画像を形成することができる。

【0055】

レーザー光照射を用いる熱転写シートは、レーザービームを熱に変換しその熱エネルギーを利用して顔料を含む画像形成層を受像シートに薄膜転写方式により、受像シート上に画像を形成することが好ましいものであるが、それら熱転写シート及び受像シートからなる画像形成材料の開発に用いた技術は、適宜、溶融型転写方式、アブレーションによる転写方式、昇華型転写方式等の熱転写シート及び／又は受像シートの開発に応用し得るものであり、本発明のシステムはこれら方式に用いる画像形成材料も包含し得る。

【0056】

以下に、熱転写シート及び受像シートについて詳述する。

[熱転写シート]

本発明に用いられる熱転写シート（A）、（B）を含む熱転写シートは、支持体上に、少なくとも光熱変換層及び画像形成層を有し、該光熱感熱層にポリアミドイミド樹脂を含有するものである。更に熱転写シート（A）は、画像形成層中に平板状無機化合物粒子及び金属の少なくともいずれか、並びにチクソトロピック剤を含有するものであり、熱転写シート（B）は、画像形成層中に透過性着色物質を含有するものである。更に必要に応じて、その他の層を有してもよい。

また、以下で詳述する熱転写シート（A）及び熱転写シート（B）はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上用いてもよい。

【0057】

(支持体)

熱転写シートの支持体の材料には特に限定はなく、各種の支持体材料を目的に応じて用いることができる。支持体は剛性を有し、寸法安定性が良く、画像形成の際の熱に耐えるものが好ましい。支持体材料の好ましい例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリアミド（芳香族または脂肪族）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン等の合成樹脂材料を挙げることができる。中でも、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが、機械的強度や熱に対する寸法安定性を考慮すると好ましい。尚、レーザー記録を利用したカラープールの作製に用いる場合には、熱転写シートの支持体はレーザー光を透過させる透明な合成樹脂材料から形成するのが好ましい。支持体の厚みは25～130 μm であることが好ましく、50～120 μm であることが特に好ましい。画像形成層側の支持体の中心線平均表面粗さ R_a （表面粗さ測定機（Surfcom, 東京精機（株）製）等を用いて JIS B 0601 に基づき測定）は0.1 μm 未満であることが好ましい。支持体の長手方向のヤング率は200～1200 Kg/mm^2 （ $\cong 2\sim 12\text{GPa}$ ）が好ましく、幅方向のヤング率は250～1600 Kg/mm^2 （ $\cong 2.5\sim 16\text{GPa}$ ）であることが好ましい。支持体の長手方向の $F-5$ 値は、好ましくは5～50 Kg/mm^2 （ $\cong 49\sim 490\text{MPa}$ ）、支持体幅方向の $F-5$ 値は、好ましくは3～30 Kg/mm^2 （ $\cong 29.4\sim 294\text{MPa}$ ）であり、支持体長手方向の $F-5$ 値が支持体幅方向の $F-5$ 値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りではない。また、支持体の長手方向および幅方向の100℃30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに好ましくは1.5%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5～100 Kg/mm^2 （ $\cong 49\sim 980\text{MPa}$ ）、弾性率は100～2000 Kg/mm^2 （ $\cong 0.98\sim 19.6\text{GPa}$ ）が好ましい。

【0058】

熱転写シートの支持体には、その上に設けられる光熱変換層との密着性を向上させるために、表面活性化処理及び／又は一層又は二層以上の下塗層の付設を行ってもよい。表面活性化処理の例としては、グロー放電処理、コロナ放電処理等を挙げることができる。下塗層の材料としては、支持体と光熱変換層の両表面に高い接着性を示し、かつ熱伝導性が小さく、また耐熱性に優れたものであることが好ましい。そのような下塗層の材料の例としては、スチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ゼラチン等を挙げることができる。下塗層全体の厚さは通常0.01～2 μm である。また、熱転写シートの光熱変換層付設側とは反対側の表面には、必要に応じて、反射防止層や帯電防止層等の各種の機能層の付設、あるいは表面処理を行うこともできる。

(バック層)

本発明の熱転写シートの光熱変換層付設側とは反対側の表面には、バック層を設けることが好ましい。バック層は支持体に隣接する第1のバック層とこの第1のバック層の支持体とは反対側に設けられた第2のバック層との2層で構成されることが好ましい。本発明では、第1のバック層に含まれる帯電防止剤の質量Aと第2のバック層に含まれる帯電防止剤の質量Bとの比 B/A は0.3未満であることが好ましい。 B/A が0.3以上であると滑り性及びバック層の粉落ちが悪化する傾向がある。

【0059】

第1のバック層の層厚Cは0.01～1 μm であることが好ましく、0.01～0.2 μm であることがさらに好ましい。また、第2のバック層の層厚Dは0.01～1 μm であることが好ましく、0.01～0.2 μm であることがさらに好ましい。これら第1及び第2のバック層の層厚の比C:Dは1:2～5:1であることが好ましい。

【0060】

第1及び第2のバック層に使用される帯電防止剤としては、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル等の非イオン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、アルキルホスフェート等のアニオ

ン系界面活性剤、両性界面活性剤、導電性樹脂等の化合物が使用できる。

【0061】

また、導電性微粒子を帯電防止剤として用いることもできる。このような導電性微粒子としては、例えば、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 MgO 、 BaO 、 CoO 、 CuO 、 Cu_2O 、 CaO 、 SrO 、 BaO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 MnO_3 、 MoO_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Ag_2O 、 Y_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Ti_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 $K_2Ti_6O_{13}$ 、 $NaCaP_2O_{18}$ 、 MgB_2O_5 等の酸化物； CuS 、 ZnS 等の硫化物； SiC 、 TiC 、 ZrC 、 VC 、 NbC 、 MoC 、 WC 等の炭化物； Si_3N_4 、 TiN 、 ZrN 、 VN 、 NbN 、 Cr_2N 等の窒化物； TiB_2 、 ZrB_2 、 NbB_2 、 TaB_2 、 CrB 、 MoB 、 WB 、 LaB_5 等の硼化物； $TiSi_2$ 、 $ZrSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 WSi_2 等の珪化物； $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaSO_4$ 、 $CaSO_4$ 等の金属塩； SiN_4-SiC 、 $9Al_2O_3-2B_2O_3$ 等の複合体が挙げられ、これら1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。これらのうち、 SnO_2 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 MgO 、 BaO 及び MoO_3 が好ましく、 SnO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 及び TiO_2 がさらに好ましく、 SnO_2 が特に好ましい。

【0062】

なお、本発明の熱転写材料をレーザー熱転写記録方式に用いる場合、バック層に用いる帯電防止剤はレーザー光を透過できるように実質的に透明であることが好ましい。

【0063】

導電性金属酸化物を帯電防止剤として使用する場合には、その粒子径は光散乱をできるだけ小さくするために小さい程好ましいが、粒子とバインダーの屈折率の比をパラメータとして使用して決定されるべきものであり、ミー(Mie)の理論を用いて求めることができる。一般に平均粒子径が $0.001\sim0.5\mu m$ の範囲であり、 $0.003\sim0.2\mu m$ の範囲が好ましい。ここでいう、平均粒子径とは、導電性金属酸化物の一次粒子径だけでなく高次構造の粒子径も含んだ値である。

【0064】

第1及び第2のバック層には帯電防止剤の他に、界面活性剤、滑り剤及びマツト剤等の各種添加剤やバインダーを添加することができる。第1のバック層に含まれる帯電防止剤の量はバインダー100質量部に対して10～1000質量部が好ましく、200～800質量部がさらに好ましい。また、第2のバック層に含まれる帯電防止剤の量はバインダー100質量部に対して0～300質量部が好ましく、0～100質量部がさらに好ましい。

【0065】

第1及び第2のバック層の形成に使用されるバインダーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル酸系モノマーの単独重合体及び共重合体、ニトロセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、塩化ビニル系共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールのようなビニル系ポリマー及びビニル化合物の共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミドのような縮合系ポリマー、ブタジエンスチレン共重合体のようなゴム系熱可塑性ポリマー、エポキシ化合物のような光重合性若しくは熱重合性化合物を重合、架橋させたポリマー、メラミン化合物等を挙げることができる。

【0066】

(光熱変換層)

光熱変換層は、光熱変換物質、バインダー、及び必要に応じてマツト剤を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

【0067】

本発明の熱転写シートの光熱変換層には、バインダーとしてポリアミドイミド樹脂を含有する。溶媒に溶解し、かつバインダーとして機能するものであれば、ポリアミドイミドの種類に制限はないが、支持体上に層を形成し得る強度を少なくとも有し、高い熱伝導率を有する樹脂が好ましい。更に、画像記録の際に、光熱変換物質から生じる熱によっても分解しない、耐熱性を有するポリアミドイミ

ドであると、高エネルギーの光照射を行っても、光照射後の光熱変換層の表面の平滑性を維持できるので好ましい。

また、バインダーとしてのポリアミドイミドは、熱分解温度（TGA法（熱質量分析法）で10℃/分の昇温速度で、空気気流中で5%質量減少する温度）が400℃以上のポリアミドイミドが好ましく、前記熱分解温度が500℃以上のものがより好ましい。また、ポリアミドイミドは、200～400℃のガラス転移温度を有するのが好ましく、250～350℃のガラス転移温度を有するのがより好ましい。ガラス転移温度が200℃より低いと、形成される画像にカブリが発生する場合があります、400℃より高いと、樹脂の溶解性が低下し、生産効率が低下する場合があります。

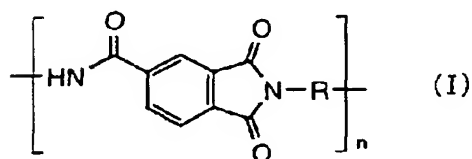
なお、光熱変換層のバインダーの耐熱性（例えば、熱変形温度や熱分解温度）は、光熱変換層上に設けられる他の層に使用される材料と比較して、より高いのが好ましい。

【0068】

本発明において、好ましく用いられるポリアミドイミドは、下記一般式（I）で表されるポリアミドイミドである。

【0069】

【化5】

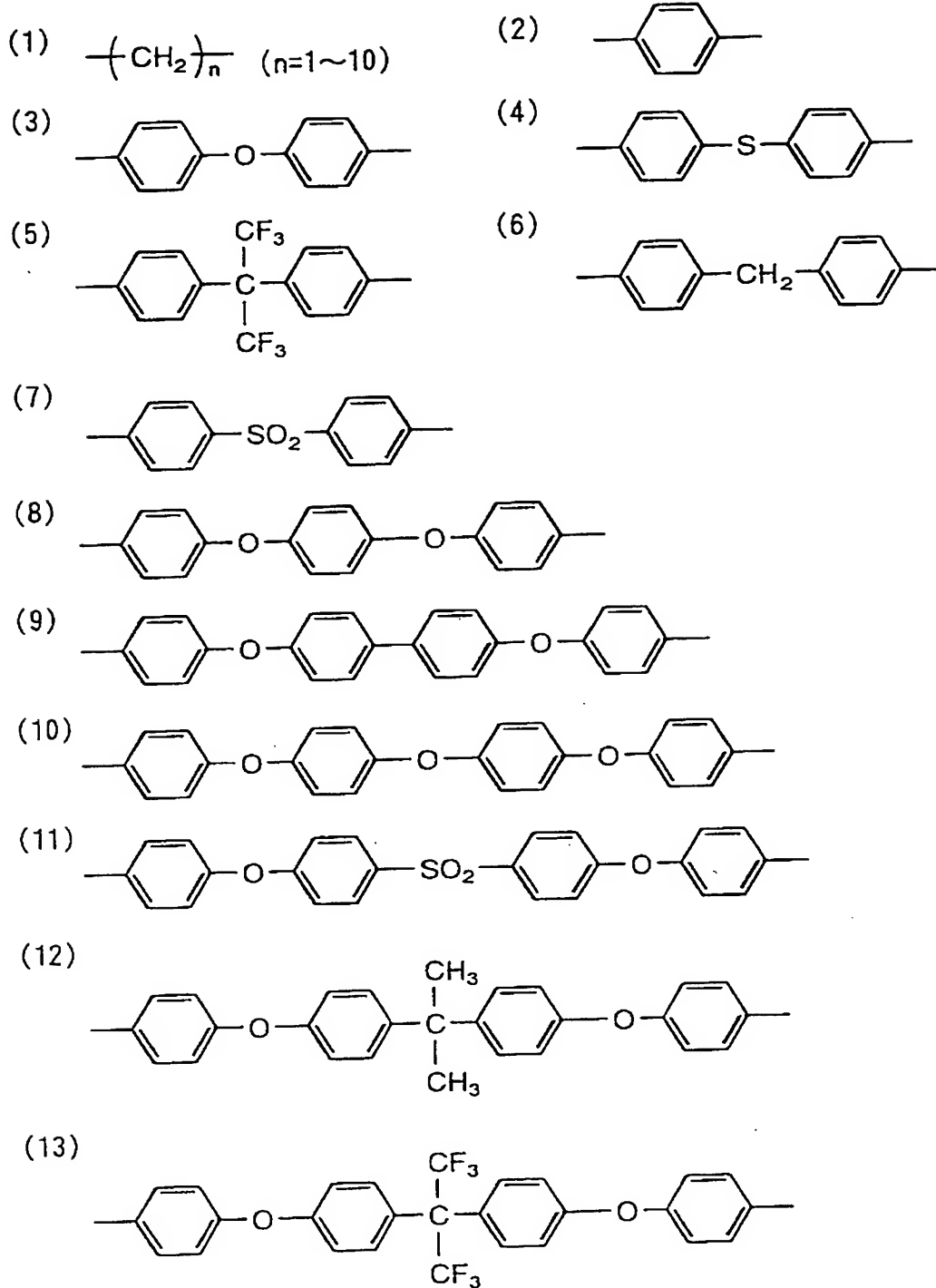


【0070】

上記一般式（I）中、Rは2価の連結基を表す。Rは脂肪族であっても芳香族であってもよい。Rが示す2価の連結基の好ましい具体例を下記に記載する。

【0071】

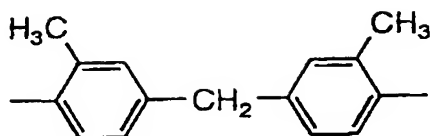
【化6】



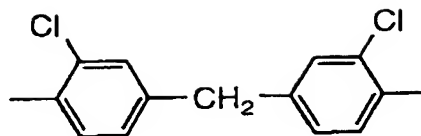
【0072】

【化 7】

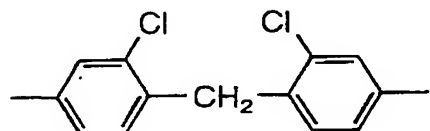
(14)



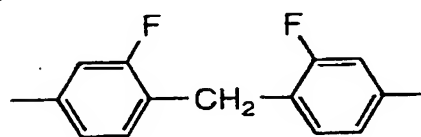
(15)



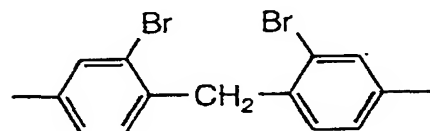
(16)



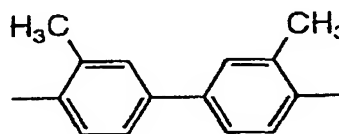
(17)



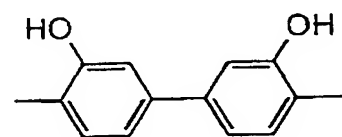
(18)



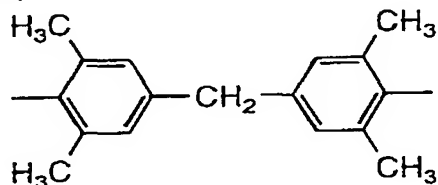
(19)



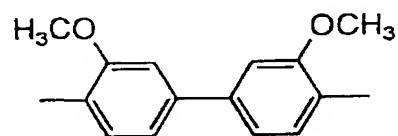
(20)



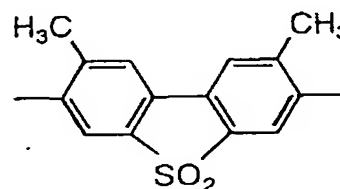
(21)



(22)



(23)



【0073】

なかでも、(6)、(7)、(11)、(14)の連結基が好ましい。

【0074】

これらの二価の連結基は、単独であってもよいし複数個が結合したものであってもよい。

【0075】

一般式(I)で表されるポリアミドイミドの数平均分子量は3000~50000であることが好ましく、10000~25000であることがより好ましい。

。

【0076】

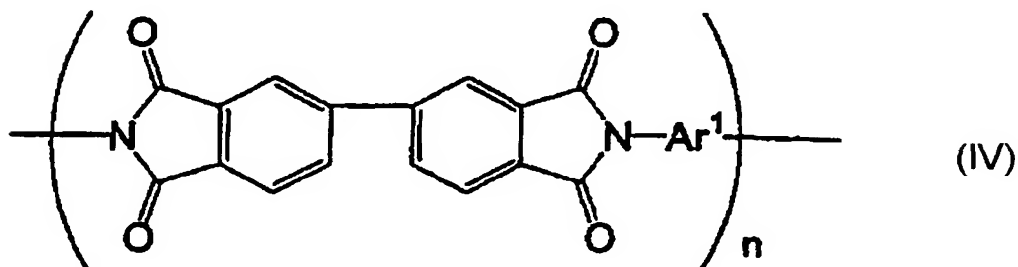
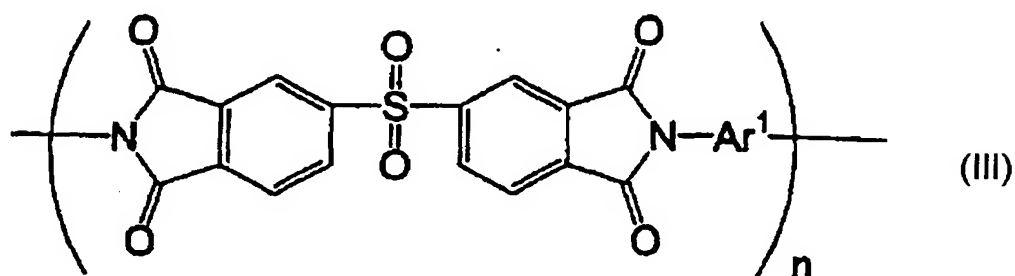
一般式 (I) で表されるポリアミドイミドと共に、上記の好ましい物性を有するバインダーを併用することができる。併用できるバインダーとして、具体的には、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル酸系樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール等のビニル系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、尿素／メラミン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリイミド樹脂が好ましい。

【0077】

特に、下記一般式 (III) ～ (IX) で表されるポリイミド樹脂は、有機溶媒に可溶であり、これらのポリイミド樹脂を併用すると、熱転写シートの生産性が向上するので好ましい。また、光熱変換層用塗布液の粘度安定性、長期保存性、耐湿性が向上する点でも好ましい。

【0078】

【化8】

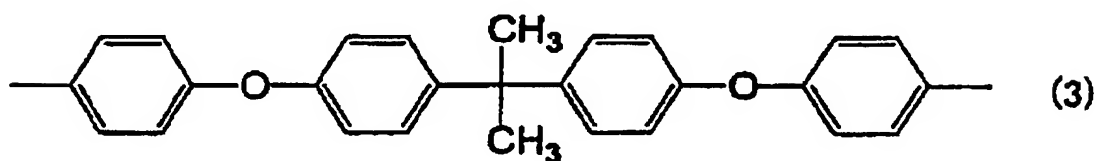
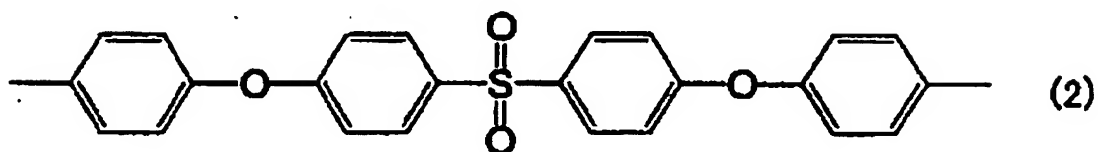
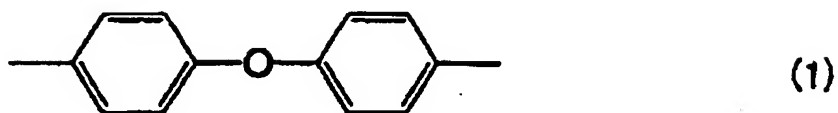


【0079】

前記一般式 (III) 及び (IV) 中、 Ar^1 は、下記構造式 (1) ~ (3) で表される芳香族基を示し、 n は、10~100の整数を示す。

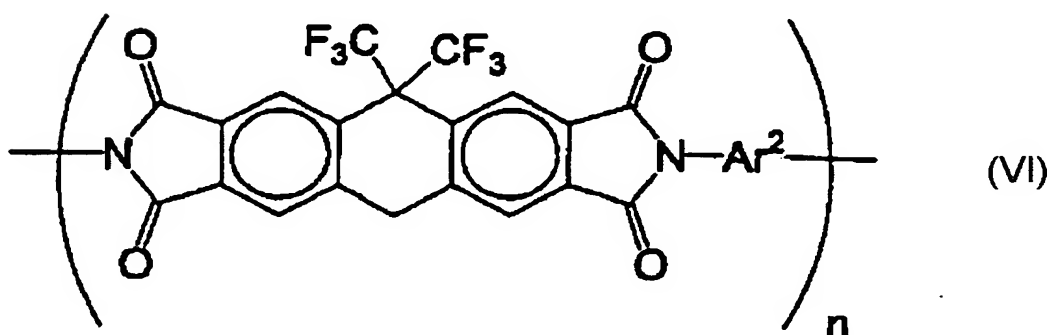
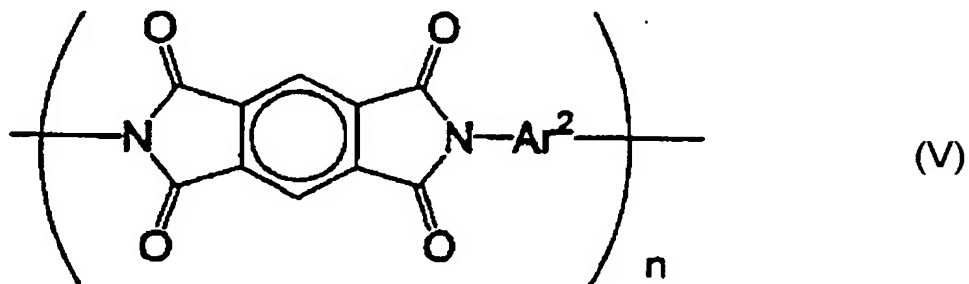
【0080】

【化9】



【0081】

【化10】

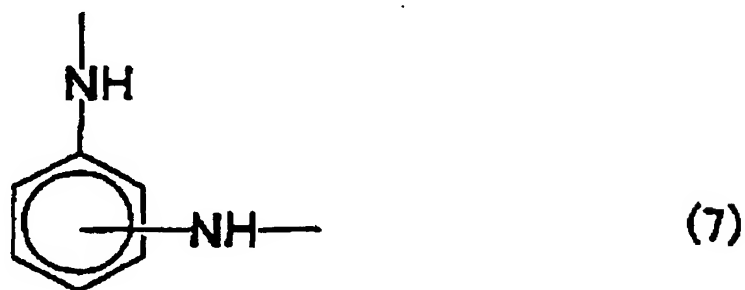
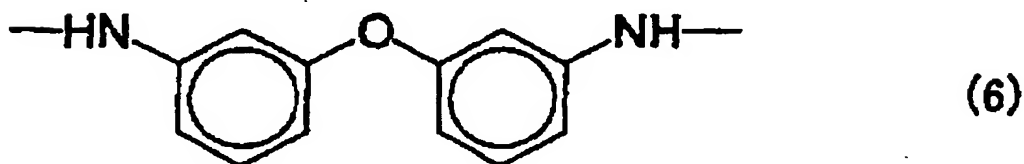
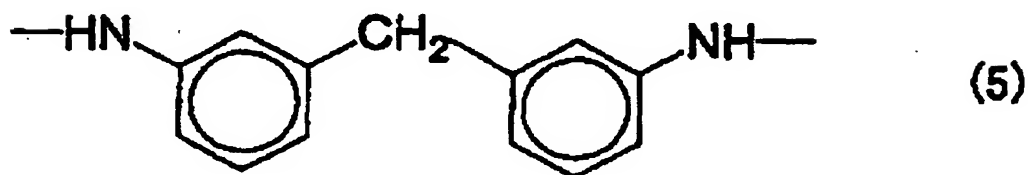
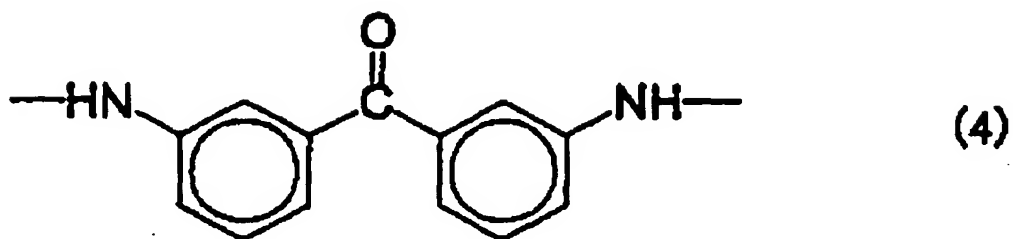


【0082】

前記一般式 (V) 及び (VI) 中、 Ar^2 は、下記構造式 (4) ~ (7) で表される芳香族基を示し、 n は、10~100の整数を示す。

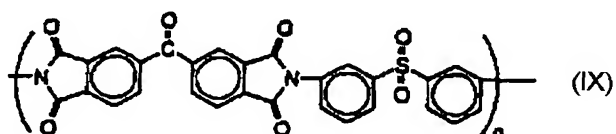
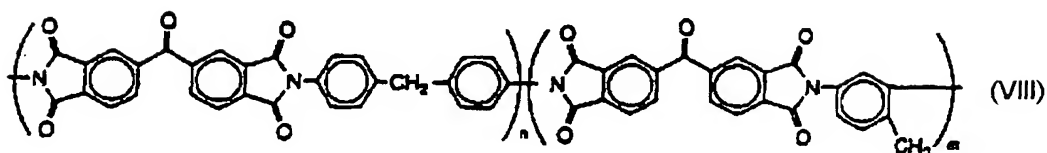
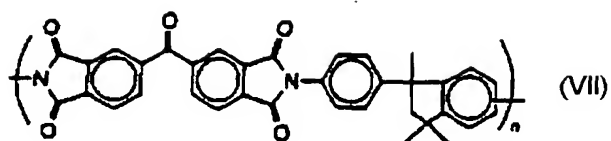
【0083】

【化11】



【0084】

【化12】



【0085】

前記一般式 (VII) ~ (IX) 中、 n 及び m は 10 ~ 100 の整数を示す。式 (VIII) において、 $n : m$ の比は 6 : 4 ~ 9 : 1 である。

【0086】

本発明において、一般式 (I) で表されるポリアミドイミドが光熱変換層の全バインダーに占める割合は、50 ~ 100 質量% が好ましく、70 ~ 100 質量% がより好ましい。

【0087】

なお、樹脂が有機溶媒に可溶であるか否かを判断する目安としては、25℃において、樹脂が N-メチルピロリドン 100 質量部に対して、10 質量部以上溶解することを基準とし、10 質量部以上溶解する場合は、光熱変換層用のバインダーとして好ましく用いられる。より好ましくは、N-メチルピロリドン 100 質量部に対して、100 質量部以上溶解する樹脂である。

【0088】

本発明の光熱変換層においては光熱変換物質が含まれるが、光熱変換物質は、

照射される光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有する物質である。一般的には、レーザー光を吸収することのできる色素（顔料を含む。以下、同様である。）である。赤外線レーザーにより画像記録を行う場合は、光熱変換物質としては、赤外線吸収色素を用いるのが好ましい。前記色素の例としては、カーボンブラック等の黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニン等の可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物の顔料、光ディスク等の高密度レーザー記録のレーザー吸収材料として使用される有機染料（インドレニン染料等のシアニン染料、アントラキノ系染料、アズレン系色素、フタロシアニン系染料）、及びジチオールニッケル錯体等の有機金属色素を挙げることができる。中でも、シアニン系色素は、赤外線領域の光に対して、高い吸光係数を示すので、光熱変換物質として使用すると、光熱変換層を薄層化することができ、その結果、熱転写シート of 記録感度をより向上させることができるので好ましい。

光熱変換物質としては、色素以外にも、黒化銀等の粒子状の金属材料等、無機材料を用いることもできる。

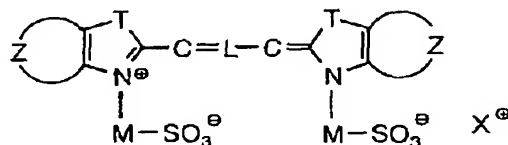
【0089】

光熱変換物質として、優れた耐熱性を有し、塗布液が経時しても分解することなく吸光度が低下しないことから、下記一般式 (II) で表される化合物が好ましい。

【0090】

【化13】

一般式(II)



【0091】

上記式中、Zによって完成される環の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、キノリン環、ピラジン環、キノキサリン環等を挙げることができる。また、Z上には、更に他の置換基R⁶を結合させてもよい。このような置換

基 R^6 としては、例えば、アルキル基、アリール基、複素環残基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボン酸基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、シアノ基、ニトロ基等の種々の置換基を挙げることができる。そして、Z 上に結合される上記置換基の数 (p) は、通常、0 又は 1～4 程度が好ましい。尚、p が 2 以上であるとき、複数の R^6 は互いに同じものであっても異なるものであってもよい。

【0092】

R^6 で表される置換基の中でも、ハロゲン原子 (例えば、F、Cl 等)、シアノ基、置換若しくは非置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエトキシ基等)、炭素原子数 6～20 の置換若しくは非置換のフェノキシ基 (例えば、フェノキシ基、3, 5-ジクロロフェノキシ基、2, 4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ基等)、置換若しくは非置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、イソブチル基、*t*-ペンチル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基等)、炭素原子数 6～20 の置換若しくは非置換のフェニル基 (例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基等) 等が好ましい。

【0093】

前記一般式 (II) において、T は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)(R^3)-$ 、又は $-C(R^4)=C(R^5)-$ を表す。この場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 で表される基としては、置換若しくは非置換の、アルキル基、アリール基及びアルケニル基が好ましく、特にアルキル基が好ましい。 $R^1 \sim R^5$ で表される基の炭素原子数は 1～30 が好ましく、特に 1～20 が好ましい。

【0094】

また、これら $R^1 \sim R^5$ で表される基が更に置換基を有する場合には、置換基としては、スルホン酸基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アルキルスルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミノ基、アルキルカルバモイル基、アルキルスルファモイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキル基、アリール基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基等が好ましい。

【0095】

これらの置換基の中でも、ハロゲン原子（例えば、F、Cl 等）、シアノ基、置換若しくは非置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエトキシ基等）、炭素原子数 6～20 の置換若しくは非置換のフェノキシ基（例えば、フェノキシ基、3, 5-ジクロロフェノキシ基、2, 4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシ基等）、置換若しくは非置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソブチル基、*t*-ペンチル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基等）又は炭素原子数 6～20 の置換若しくは非置換のフェニル基（例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基等）が特に好ましい。 $R^1 \sim R^5$ としては、炭素原子数 1～8 の非置換アルキル基が最も好ましく、T としては、 $-C(CH_3)_2-$ が特に好ましい。

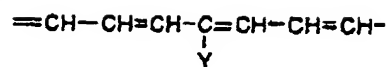
【0096】

一般式 (II) 中の L は、5 個若しくは 7 個のメチン基が共役二重結合によって連結されて生じる 3 価の連結基を表し、置換されていてもよい。即ち、L は、メチン基が共役二重結合で連結されて生じるペンタメチン基、或いはヘプタメチン基等を表すが、具体的には下記 (L-1) ～ (L-6) で表される基が好ましい。

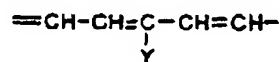
【0097】

【化14】

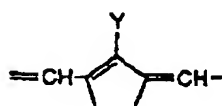
(L-1)



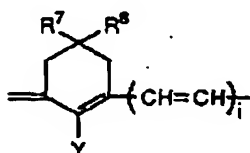
(L-2)



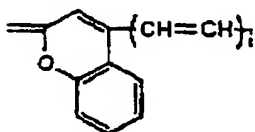
(L-3)



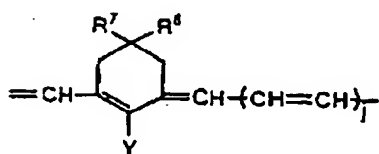
(L-4)



(L-5)



(L-6)



【0098】

上記具体例の中でも、(L-2)、(L-3)、(L-4)、(L-5)及び(L-6)として例示されるトリカルボシアニンを形成する連結基が特に好ましい。上記式(L-1)～(L-6)において、Yは、水素原子又は1価の基を表す。Yで表される1価の基としては、低級アルキル基(メチル基等)、低級アルコキシ基(メトキシ基等)、置換アミノ基(ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、モルホリノ基、イミダゾリジン基、エトキシカルボニルピペラジン基等)、アルキルカルボニルオキシ基(アセトキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基等)、ジアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子(Br

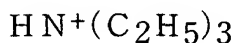
、C1、F等)等が好ましい。

【0099】

Yで表される基のうち特に好ましいものは水素原子であり、R⁷及びR⁸のうち特に好ましいものは、それぞれ水素原子又は低級アルキル基(メチル基等)である。また、前記(L-4)～(L-6)において、iは1又は2であり、jは0又は1である。Mは、2価の連結基を表し、好ましくは置換若しくは非置換の炭素原子数1～20のアルキレン基を表す。例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が挙げられる。

一般式(II)の中で、X⁺で表される陽イオンとしては、例えば、金属イオン(Na⁺、K⁺)、アンモニウムイオン(下記構造で表されるイオン等)、ピリジニウムイオン等が挙げられる。

【0100】



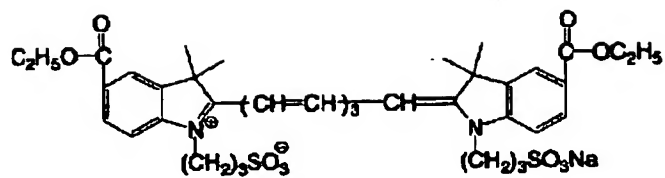
【0101】

一般式(II)で表される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

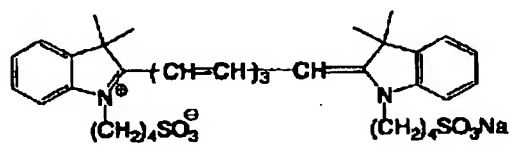
【0102】

【化15】

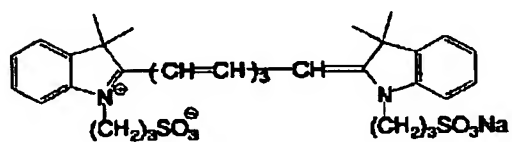
(1-1)



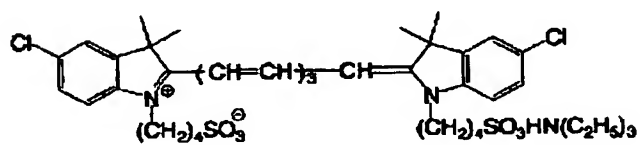
(1-2)



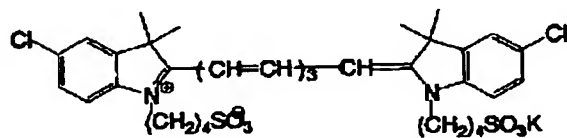
(1-3)



(1-4)



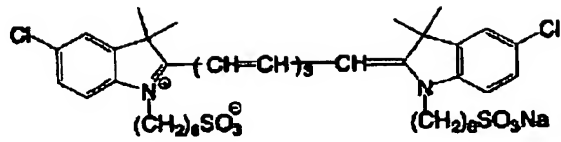
(1-5)



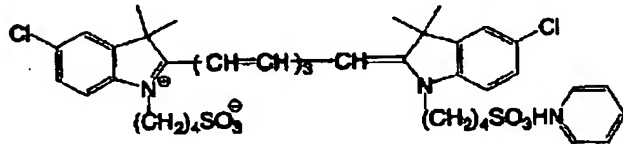
【0103】

【化 16】

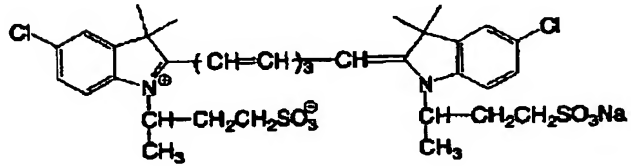
(1-6)



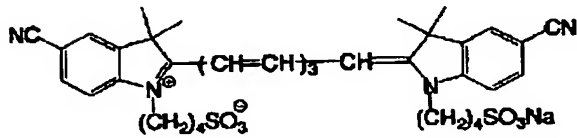
(1-7)



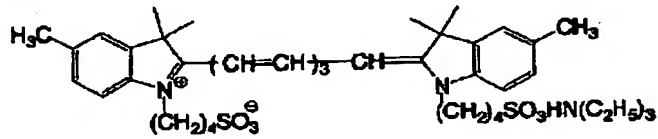
(1-8)



(1-9)



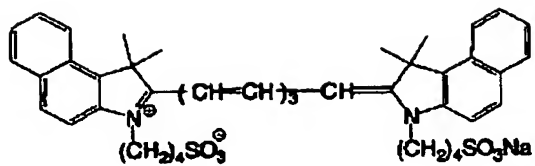
(1-10)



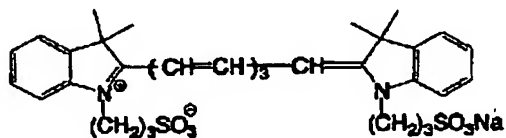
【0104】

【化 17】

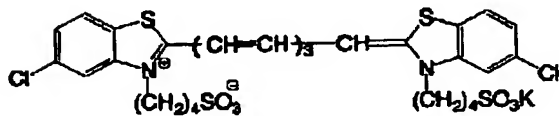
(1-11)



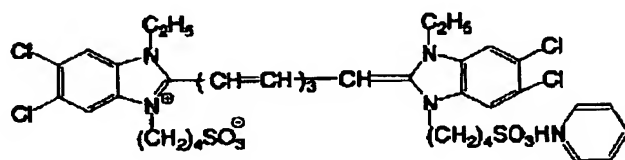
(1-12)



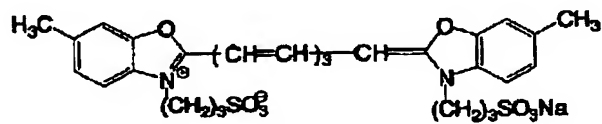
(1-13)



(1-14)



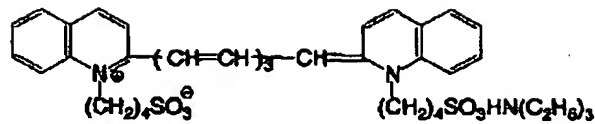
(1-15)



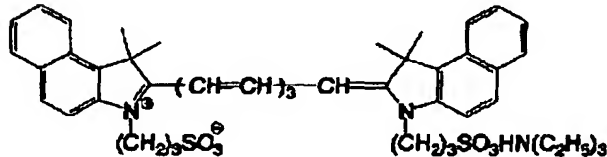
【0105】

【化18】

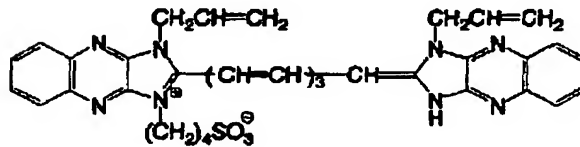
(1-16)



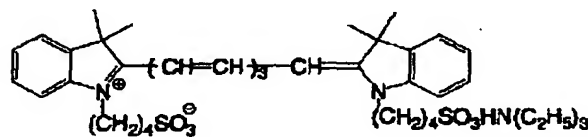
(1-17)



(1-18)



(1-19)



【0106】

上記一般式 (II) で表される化合物は、通常、カルボシアニン色素を合成する場合と同様にして、容易に合成することができる。即ち、ヘテロ環エナミンを、 $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ 等のアセタール類あるいは $\text{PhN}-\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})-\text{NHPH}$ で表される化合物等と反応させることによって容易に合成することができる。ここでPhはフェニル基を表す。また、これらの化合物の合成方法については、具体的には、特開平5-116450号公報の記載等も参照することができる。

【0107】

光熱変換物質の分解温度が高く分解されにくければ、その分解物の着色によるカブリの故障を防止できるという観点から、光熱変換物質の分解温度は、200℃以上であることが好ましく、250℃以上であることがより好ましい。該分解

温度が200℃より低いと光熱変換物質の分解により、その分解物の着色がカブリとなり、画質を低下させることがある。

【0108】

本発明においては、上記一般式 (II) で表される化合物が光熱変換物質の主成分として含有されることが好ましいが、一般式 (II) で表される化合物を用いる効果を損ねない範囲で、更に従来公知の光熱変換物質を含有してもよい。従来公知の光熱変換物質とは、一般的にはレーザ光を吸収することのできる色素（顔料等）であり、このような色素（顔料等）の例としては、カーボンブラックのような黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニンのような可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物の顔料、光ディスク等の高密度レーザ記録のレーザ吸収材料として使用される有機染料（本発明に係るインドレニン染料以外のシアニン染料、アントラキノン系染料、アズレン系色素、フタロシアニン系染料）、及びジチオールニッケル錯体等の有機金属色素が挙げられる。

【0109】

光熱変換層に含有されるマット剤としては、無機微粒子や有機微粒子を挙げることができる。この無機微粒子としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、窒化ホウ素等の金属塩、カオリン、クレイ、タルク、亜鉛華、鉛白、ジークライト、石英、ケイソウ土、バーライト、ベントナイト、雲母、合成雲母等が挙げられる。有機微粒子としては、フッ素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、スチレン-アクリル共重合体樹脂粒子、シリコーン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子等の樹脂粒子を挙げることができる。

【0110】

マット剤の粒径は、通常、0.3～30 μm であり、好ましくは0.5～20 μm であり、添加量は0.1～100 mg/m^2 が好ましい。

【0111】

光熱変換層には、更に必要に応じて、界面活性剤、増粘剤、帯電防止剤等が添加されてもよい。

【0112】

光熱変換層は、光熱変換物質とバインダーとを溶解し、これに必要な応じてマッott剤及びその他の成分を添加した塗布液を調製し、これを支持体上に塗布し、乾燥することにより設けることができる。ポリイミド樹脂を溶解するための有機溶媒としては、例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ジグライム、キシレン、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、ジメチルアセテート、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホオキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 γ -ブチロラクトン、エタノール、メタノール等が挙げられる。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。乾燥は、通常、300℃以下の温度で行い、200℃以下の温度で行うのが好ましい。支持体として、ポリエチレンテレフタレートを使用する場合は、80～150℃の温度で乾燥するのが好ましい。

【0113】

光熱変換層におけるバインダーの量が少なすぎると、光熱変換層の凝集力が低下し、形成画像が受像シートに転写される際に、光熱変換層と一緒に転写されやすくなり、画像の混色の原因となる。またポリイミド樹脂が多すぎると、一定の光吸収率を達成するために光熱変換層の層厚が大きくなって、感度低下を招きやすい。光熱変換層における光熱変換物質とバインダーとの固形分質量比は、1:20～2:1であるのが好ましく、特に、1:10～2:1であるのがより好ましい。本発明の光熱変換層の光吸収率は70～95%であることが好ましく、更に90～95%であることがより好ましい。

また、光熱変換層を薄層化すると、前記した様に、熱転写シートを高感度化できるので好ましい。光熱変換層は、0.03～1.0 μm であるのが好ましく、0.05～0.5 μm であるのがより好ましい。また、光熱変換層は、波長808 nmの光に対して、0.80～1.26の光学濃度を有していると、画像形成層の転写感度が向上するので好ましく、前記波長の光に対して0.92～1.15の光学濃度を有しているとより好ましい。レーザーピーク波長における光学濃度が0.80未満であると、照射された光を熱に変換することが不十分となり、

転写感度が低下することがある。一方、1.26を超えると、記録時に光熱変換層の機能に影響を与え、かぶりが発生することがある。

【0114】

(画像形成層)

以下、熱転写シート(A)の画像形成層を「画像形成層(A)」、熱転写シート(B)の画像形成層を「画像形成層(B)」ということもある。単に「画像形成層」という場合は、画像形成層(A)及び画像形成層(B)の両方を含むものとする。

【0115】

本発明の画像形成層(A)は、以下の方法で光沢度を測定した場合、1.2以上の光沢度を有することがこのましい。また、画像形成層(B)は、1.2より小さい光沢度を有することが好ましい。

[光沢度測定]

光沢度測定用分光測色計(ミノルタ(株)製、商品名CM-512m3)を使用し、試料面の垂直軸方向から25度および75度の角度の方向から、キセノンパルス光照射し、垂直軸から45度の方向の受光センサーで反射光を受光して分光測色し、 L^* 値を測定する。 L^* 値の25度と75度の入射時の値の比、 $L^*(25度)/L^*(75度)$ を光沢度として定義した。

【0116】

画像形成層(A)は、平板状無機化合物粒子及び金属の少なくともいずれかを含有し、一般にこれらを含有することによって光沢を有する。(以下、平板状無機化合物粒子又は金属をまとめて「光沢顔料」ということもある。)

金属としては、金、銀、銅または亜鉛等の金属粉末が挙げられるが、光沢および価格の点からアルミニウム粉末が最も好ましい。金属粉末の粒径は $0.05\mu\text{m}$ ~ $7\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ ~ $3\mu\text{m}$ である。

平板状無機化合物粒子としては、天然パールエッセンス、塩化水銀、塩基性炭酸鉛、塩酸化ビスマスまたは雲母等の粉末からなるパール顔料が挙げられるが、安全性および価格の点から雲母粉末が最も好ましい。更にその雲母粉末としては雲母粒子に二酸化チタン膜を積層した粒子がより好ましい。また、酸化鉄で被覆

すると二酸化チタンとは異なった色調を得ることができる。

平板状無機化合物粒子の形態は、厚み $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、粒径が $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 $1.2 \sim 4$ であることが好ましく、より好ましくは、厚み $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 、粒径 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 $1.5 \sim 3$ である。厚みがこの範囲を越えると雲母と二酸化チタンとの界面での光反射により光干渉の効果が小さくなり光沢度が低下する。また粒子サイズが $1 \mu\text{m}$ 以下であると光沢度が低下し、 $50 \mu\text{m}$ を越えると表面平滑で均一な光沢が得られなくなる。

【0117】

画像形成層 (A) 中の平板状無機化合物粒子及び金属の含有率としては、 $10 \sim 70$ 重量%であることが好ましく、 $15 \sim 40$ 重量%であることがより好ましい。

平板状無機化合物粒子はその平板面が支持体面とほぼ平行に配列するように画像形成層 (A) 中に含まれることが好ましい。これにより画像形成層 (A) の表面粗さが小さくなり、受像シートとの密着性が良化し、転写画像の画質が向上する。塗布液の塗布時のせん断力を調製することにより、平板状無機化合物粒子が支持体面と平行になる。

【0118】

画像形成層 (B) は、透明着色物質として以下に挙げる顔料を有することができる。

画像形成層中 (B) に含有されうる顔料としては、一般に有機顔料と無機顔料とに大別され、前者は特に塗膜の透明性に優れ、後者は一般に隠蔽性に優れる等の特性を有しているので、用途に応じて、適宜選択すればよい。前記熱転写シートを印刷色校正用に用いる場合には、印刷インキに一般に使用されるイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、グリーン、ブルー、オレンジ等と一致するか、あるいは色調に近い有機顔料が好適に使用される。またその他にも、金属粉、蛍光顔料等も用いる場合がある。好適に使用される顔料の例としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料を挙げることができる。画像形成層に用いられる顔料を、色相別に分けて、以下に列举するが、こ

れらに限定されるものではない。

【0119】

1) イエロー顔料

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 12 (C. I. No. 21090)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) DHG (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー) 1212B (東洋インキ製造 (株) 製)、Irgalite Yellow (イルガライトイエロー) LCT (チバ・スペシャルティー・ケミカルズ (株) 製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) GTF 219 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 13 (C. I. No. 21100)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) GR (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー) 1313 (東洋インキ製造 (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 14 (C. I. No. 21095)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) G (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー) 1401-G (東洋インキ製造 (株) 製)、Seika Fast Yellow (セイカファーストイエロー) 2270 (大日精化工業 (株) 製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) 4400 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 17 (C. I. No. 21105)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) GG02 (クラリアントジャパン (株) 製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) 8GF (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 155

例) Graphtol Yellow (グラフトールイエロー) 3GP (クラリアントジャパン (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 180 (C. I. No. 21290)

例) Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) P-HG (クラリアントジャパン (株) 製)、PV Fast Yellow (ファーストイエロー) HG (クラリアントジャパン (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 139 (C. I. No. 56298)

例) Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) M2R 70 (クラリアントジャパン (株) 製)

【0120】

2) マゼンタ顔料

Pigment Red (ピグメントレッド) 57:1 (C. I. No. 15850:1)

例) Graphtol Rubine (グラフトールルビン) L6B (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Red (リオノールレッド) 6B-4290G (東洋インキ製造 (株) 製)、Irgalite Rubine (イルガライトルビン) 4BL (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)、Symuler Brilliant Carmine (シムラーブリリアントカーミン) 6B-229 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 122 (C. I. No. 73915)

例) Hosterperm Pink (ホスターパームピンク) E (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionogen Magenta (リオノゲンマゼンタ) 5790 (東洋インキ製造 (株) 製)、Fastogen Super Magenta (ファストゲンスーパーマゼンタ) RH (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 53:1 (C. I. No. 15585:1)

例) Permanent Lake Red (パーマネントレイクレッド)
LCY (クラリアントジャパン (株) 製)、Symuler Lake Red
(シムラーレイクレッド) Conc (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 48:2 (C. I. No. 15865:2)

例) Permanent Red (パーマネントレッド) W2T (クラリア
ントジャパン (株) 製)、Lionol Red (リオノールレッド) LX2
35 (東洋インキ製造 (株) 製)、Symuler Red (シムラーレッド)
3012 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 177 (C. I. No. 65300)

例) Chromophthal Red (クロモフタルレッド) A2B (チバ・
スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)

【0121】

3) シアン顔料

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15 (C. I. No. 74160)

例) Lionol Blue (リオノールブルー) 7027 (東洋インキ製
造 (株) 製)、Fastogen Blue (ファストゲンブルー) BB (大
日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:1 (C. I. No. 74160)

例) Hostaperm Blue (ホスターパームブルー) A2R (ク
ラリアントジャパン (株) 製)、Fastogen Blue (ファストゲンブ
ルー) 5050 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:2 (C. I. No. 74160)

例) Hosterpem Blue (ホスターパームブルー) AFL (クラリアントジャパン (株) 製)、Irgalite Blue (イルガライトブルー) BSP (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)、Fastogen Blue (ファストゲンブルー) GP (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:3 (C. I. No. 74160)

例) Hosterpem Blue (ホスターパームブルー) B2G (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Blue (リオノールブルー) FG7330 (東洋インキ製造 (株) 製)、Cromophthal Blue (クロモフタルブルー) 4GNP (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)、Fastogen Blue (ファストゲンブルー) FGF (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:4 (C. I. No. 74160)

例) Hosterpem Blue (ホスターパームブルー) BFL (クラリアントジャパン (株) 製)、Cyanine Blue (シアニンブルー) 700-10FG (東洋インキ製造 (株) 製)、Irgalite Blue (イルガライトブルー) GLNF (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)、Fastogen Blue (ファストゲンブルー) FGS (大日本インキ化学工業 (株) 製)

【0122】

4) ブラック顔料

Pigment Black (ピグメントブラック) 7 (カーボンブラック C. I. No. 77266)

例) 三菱カーボンブラック MA100 (三菱化学 (株) 製)、三菱カーボンブラック #5 (三菱化学 (株) 製)、Black Pearls (ブラックパールズ) 430 (Cabot Co. (キャボット社) 製)

【0123】

また、本発明で用いることのできる顔料としては、「顔料便覧、日本顔料技術協会編、誠文堂新光社、1989」、「COLOUR INDEX、THE SOCIETY OF DYES & COLOURIST、THIRDEDITION、1987」などを参照して適宜商品を選択できる。

【0124】

前記顔料の平均粒径としては、 $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ がより好ましい。

前記粒径が $0.03 \mu\text{m}$ 以上であると、分散コストが上がったり、分散液がゲル化等を起こすこともなく、一方、 $1 \mu\text{m}$ 以下にすると、顔料中に粗大粒子が存在しないので、画像形成層(B)と受像層との密着性が良好であり、また、画像形成層(B)の透明性を改良することもできる。

画像形成層(B)は、顔料を30～70質量%含有しているのが好ましく、30～50質量%含有しているのがより好ましい。

【0125】

画像形成層のバインダーとしては、軟化点が $40 \sim 150^\circ\text{C}$ の非晶質有機高分子重合体が好ましい。前記非晶質有機高分子重合体としては、例えば、ブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンジイミン樹脂、スルホンアミド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、石油樹脂、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体、置換体の単独重合体や共重合体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類及びメタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 α -エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル及びアクリル酸、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸及びマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独あるいは他の単量体等との共重合体を用いることができる。これらの樹脂は2種以上混合して用いることもできる。

また、画像形成層は、樹脂を70～30質量%含有しているのが好ましく、7

0～40質量%含有しているのがより好ましい。

【0126】

画像形成層はチクソトロピック剤を含有する。

チクソトロピック剤としては、既述の平板状無機化合物粒子又は金属のような粒径や比重の大きい顔料を色材として用いた場合において、塗布液中でのその分散性を維持しうるチクソトロピー性を示す化合物を用いることができる。前記チクソトロピック剤は、平板状無機化合物粒子又は金属を含む分散液（画像形成層用塗布液）に含有させることにより、該分散液が、静止状態では、そのチクソトロピー性により高粘度化して顔料の沈降を防ぐ作用を担い、支持体上に塗布する際に剪断力が働くと、分散液の粘度が顕著に低下して分散液の濾過や、均一厚での支持体上への塗布を可能とするように機能する。

【0127】

従って、前記チクソトロピック剤のチクソトロピー性としては、大きいほど顔料の分散安定性を確保し、かつ顔料が均一に分散された塗布液により顔料含有率の均一な画像形成層を安定に形成することができる点で好ましい。

【0128】

上記のようにチクソトロピー性を示すチクソトロピック剤は、分散液中でそれ自体が一部析出して立体的な網目構造を示す場合が多いことが知られている。前記チクソトロピック剤としては、析出して針状若しくは層状結晶となりやすい、ポリアミド系ワックス、金属石鹸類、有機ベントナイト、酸化ポリエチレン化合物、水添ヒマシ油ワックスが好ましく、そのほか二酸化珪素微粉末等の無機微粒子もチクソトロピック剤として有効である。上記の中でも、ポリアミド系ワックス、酸化ポリエチレン化合物、金属石鹸類が特に好適である。

【0129】

前記ポリアミド系ワックス類としては、例えば、ステアリン酸アミド類、ベヘン酸アミド等、ミリステン酸、ラウリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸アミドが挙げられる。また、高いチクソトロピー性を示す観点から、一価よりも二価以上の多価アミドがより好ましい。前記金属石鹸類としては、例えば、ステアリン酸、パルミチン酸等の金属塩が挙げられる。該金属塩としては、アルミニウム、カル

シウム、マグネシウム等の塩類が好ましい。

【0130】

画像形成層中における、前記チクソトロピック剤の添加量（酸化ポリエチレン系化合物を除く。）としては、既述の平板状無機化合物粒子又は金属 1 重量部に対して、0.01～0.3 重量部が好ましい。前記添加量が、0.01 未満であると、沈降防止効果が小さく、平板状無機化合物粒子又は金属の分散性を均一に維持できないことがあり、0.3 を超えると、チクソトロピー性を示す化合物が、層中で生ずる結晶化等が画像欠陥等の原因になることがある。

【0131】

また、前記酸化ポリエチレン系化合物としては、その分子量が 300～50000 のものが好ましく、この場合の画像形成層中における添加量としては、既述の平板状無機化合物粒子又は金属 1 重量部に対して、0.02～0.4 重量部が好ましい。前記添加量が、0.02 未満であると、沈降防止効果が小さく、平板状無機化合物粒子又は金属の分散性を均一に維持できないことがあり、0.4 を超えると、画像欠陥等の問題が生じることがある。上述のチクソトロピック剤は、単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0132】

上記チクソトロピック剤を用いることにより、塗布適性として、製造上低粘度であることが要求される場合でも、粒度や比重が大きい顔料を均一に分散、維持し、塗布形成される層の成分の均一化を図ることができる。また、顔料含有量の濃度の向上をも図れ、メタリック光沢のより高い、又は白色性に優る層形成も可能となる。しかも、平板状無機化合物粒子又は金属を分散した塗布液を製造過程で濾過等する場合においても、濾過目詰まりを生じ難く、容易に処理を行うことができる。

【0133】

前記画像形成層は、以下の①～③の成分を前記その他の成分として含有することができる。

①ワックス類

ワックス類としては、鉱物系のワックス類、天然ワックス類、合成ワックス類

等が挙げられる。前記鉱物系のワックスの例としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、エステルワックス、酸化ワックス等の石油ろう、モンタンろう、オゾケライト、セレシン等が挙げられる。なかでも、パラフィンワックスが好ましい。該パラフィンワックスは、石油から分離されるものであり、その融点によって各種のものが市販されている。

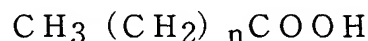
前記天然ワックスの例としては、カルナバろう、木ろう、オウリキュリーろう、エスパルろう等の植物ろう、密ろう、昆虫ろう、セラックろう、鯨ろう等の動物ろうが挙げられる。

【0134】

前記合成ワックスは、一般に滑剤として用いられ、通常は高級脂肪酸系の化合物からなる。このような合成ワックスの例としては、下記のものが挙げられる。

1) 脂肪酸系ワックス

下記一般式で表される直鎖の飽和脂肪酸：



前記式中、 n は6～28の整数を示す。具体例としては、ステアリン酸、ベヘン酸、パルミチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アゼライン酸等が挙げられる。

また、上記脂肪酸等の金属塩（例えば、K、Ca、Zn、Mgなど）が挙げられる。

2) 脂肪酸エステル系ワックス

前記脂肪酸のエステルの具体例としては、ステアリン酸エチル、ステアリン酸라우リル、ベヘン酸エチル、ベヘン酸ヘキシル、ミリスチン酸ベヘニル等が挙げられる。

3) 脂肪族アルコール系ワックス

下記一般式で表される直鎖飽和脂肪族アルコール：



前記式中、 n は6～28の整数を表す。具体例としては、ステアリルアルコール等が挙げられる。

【0135】

前記 1) ~ 3) の合成ワックスのなかでも、特にステアリン酸アミド、ラウリン酸アミド等の高級脂肪酸アミドが好適である。尚、前記ワックス系化合物は、所望により単独もしくは適宜組み合わせ使用することができる。

【0136】

②可塑剤

前記可塑剤としては、エステル化合物が好ましく、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジノニル、フタル酸ジラウリル、フタル酸ブチラウリル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)等の脂肪族二塩基酸エステル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)等のリン酸トリエステル類、ポリエチレングリコールエステル等のポリオールポリエステル類、エポキシ脂肪酸エステル等のエポキシ化合物等、公知の可塑剤が挙げられる。これらの中でもビニルモノマーのエステル、特に、アクリル酸又はメタクリル酸のエステルが、添加による転写感度の向上や転写ムラの改良効果、及び破断伸びの調節効果が大きい点で好ましい。

【0137】

前記アクリル酸又はメタクリル酸のエステル化合物としては、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトール-ポリアクリレート等が挙げられる。

【0138】

また、前記可塑剤は高分子であってもよく、なかでもポリエステルは、添加効果が大きい点、及び保存条件下で拡散し難い点等で好ましい。該ポリエステルとしては、例えば、セバシン酸系ポリエステル、アジピン酸系ポリエステル等が挙げられる。

尚、画像形成層中に含有させる前記添加剤は、これらに限定されるものではない。また、可塑剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0139】

画像形成層中の前記添加剤の含有量が多すぎると、転写画像の解像度が低下したり、画像形成層自身の膜強度が低下したり、光熱変換層と画像形成層との密着力の低下による未露光部の受像シートへの転写が起きる場合がある。上記観点から、前記ワックス類の含有量としては、画像形成層中の全固形分の 0.1～30 質量%が好ましく、1～20 質量%がより好ましい。また、前記可塑剤の含有量としては、画像形成層中の全固形分の 0.1～20 質量%が好ましく、0.1～10 質量%がより好ましい。

【0140】

③その他

画像形成層は、更に、上記の成分の他に、界面活性剤、無機あるいは有機微粒子（金属粉、シリカゲル等）、オイル類（アamani油、鉱油等）、増粘剤、帯電防止剤等を含有してもよい。黒色の画像を得る場合を除き、画像記録に用いる光源の波長を吸収する物質を含有することで、転写に必要なエネルギーを少なくできる。光源の波長を吸収する物質としては、顔料、染料のいずれでも構わないが、カラー画像を得る場合には、画像記録に半導体レーザー等の赤外線的光源を使用して、可視部に吸収の少ない、光源の波長の吸収の大きな染料を使用することが、色再現上好ましい。近赤外線染料の例としては、特開平3-103476号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【0141】

本発明の画像形成層には、更に必要に応じて湿潤分散剤が用いることができる。湿潤分散剤は顔料表面に作用して溶剤やバインダーとの濡れ性を変化させて、分散の促進、顔料凝集を小さくするものであり、また沈降時の再分散性を向上させるものである。湿潤分散剤としては各種界面活性剤、ポリカルボン酸アミン塩が、平板状無機化合物粒子又は金属又は顔料1に対し0.1～10重量%の割合で用いられる。

【0142】

上記熱転写シートの作製は常法により作製することができる。上記の熱転写材料を用いて、カラー画像形成用支持体に、メタリック光沢色材層からなる画像形成層を最初に、あるいは非メタリック光沢色材層からなる画像形成層を最初に転

写し、その後、もう一方の画像形成層を最初の熱転写面上に熱転写する。本発明で使用するカラー画像形成用支持体としては、白色紙をはじめとする各種紙、金属、フィルム、ガラス等が使用できる。

【0143】

画像形成層は、顔料と前記バインダー等とを溶解又は分散した塗布液を調製し、これを光熱変換層上（光熱変換層上に下記感熱剥離層が設けられている場合は、該層上）に塗布し、乾燥することにより設けることができる。塗布液の調製に使用される溶媒としては、*n*-プロピルアルコール、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル（MFG）、メタノール、水等が挙げられる。塗布、乾燥は、通常の塗布、乾燥方法を利用して行うことができる。

【0144】

また、熱転写シートの支持体と画像形成層との間には、クッション性層を設けることが好ましい。一般に光沢顔料はその粒径が大きいため、画像形成層表面が粗面化しやすい。そのため、このような顔料を使用する画像形成層を熱転写するための熱転写材料には、クッション性層を設けることが好ましい。クッション性を付与するためには、低弾性率を有する材料、ゴム弾性を有する材料、或いは、加熱により容易に軟化する熱可塑性樹脂を用いればよい。弾性率としては、室温で $10 \sim 500 \text{ kgf/cm}^2$ 以下が好ましく、 $30 \sim 150 \text{ kgf/cm}^2$ がより好ましい。また、ゴム等の異物を沈み込ませるためには、JIS K2530 で定められた針入度（25℃、100g、5秒）が、10以上であることが好ましい。また、クッション性層のガラス転移温度としては、80℃以下、好ましくは25℃以下である。これらの物性、例えば、T_gを調節するために可塑剤をポリマーバインダー中に添加することも好適に行うことができる。クッション性層を構成するバインダーとしては、例えば、ウレタンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、天然ゴム等のゴム類のほか、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン樹脂、可塑剤入り塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。クッション性層の層厚としては、使用する樹脂その他の条件

により異なるが、通常、 $3 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0145】

前記熱転写シートの光熱変換層の上には、光熱変換層で発生した熱の作用により気体を発生するか、付着水等を放出し、これにより光熱変換層と画像形成層との間の接合強度を弱める感熱材料を含む感熱剥離層を設けることができる。そのような感熱材料としては、それ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生する化合物（ポリマー又は低分子化合物）、水分等の易気化性気体を相当量吸収若しくは吸着している化合物（ポリマー又は低分子化合物）等を用いることができる。これらは併用してもよい。

【0146】

熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーの例としては、ニトロセルロースのような自己酸化性ポリマー、塩素化ポリオレフィン、塩素化ゴム、ポリ塩化ゴム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンのようなハロゲン含有ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着されているポリイソブチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、水分等の揮発性化合物が吸着されているエチルセルロース等のセルロースエステル、水分等の揮発性化合物が吸着されているゼラチン等の天然高分子化合物等を挙げることができる。熱により分解若しくは変質して気体を発生する低分子化合物の例としては、ジアゾ化合物やアジド化のような発熱分解して気体を発生する化合物を挙げることができる。

尚、上記のような、熱による感熱材料の分解や変質等は 280°C 以下で発生することが好ましく、特に 230°C 以下で発生することが好ましい。

【0147】

感熱剥離層の感熱材料として低分子化合物を用いる場合には、バインダーと組み合わせることが望ましい。バインダーとしては、上記のそれ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーを用いることもできるが、そのような性質を持たない通常のバインダーを使用することもできる。感熱性の低分子化合物とバインダーとを併用する場合には、前者と後者の質量比は $0.02:1 \sim 3:1$ であることが好ましく、 $0.05:1 \sim 2:1$ であることが更に好ましい。

。感熱剥離層は、光熱変換層を、そのほぼ全面にわたって被覆していることが望ましく、その厚さは一般に $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0148】

支持体の上に、光熱変換層、感熱剥離層、画像形成層がこの順に積層された構成の熱転写シートの場合には、感熱剥離層は、光熱変換層から伝えられる熱により分解、変質し、気体を発生する。そして、この分解あるいは気体発生により、感熱剥離層が一部消失するか、あるいは感熱剥離層内で凝集破壊が発生し、光熱変換層と画像形成層との間の結合力が低下する。このため、感熱剥離層の挙動によっては、その一部が画像形成層に付着して、最終的に形成される画像の表面に現われ、画像の混色の原因となることがある。従って、そのような感熱剥離層の転写が発生しても、形成された画像に目視的な混色が現われないように、感熱剥離層はほとんど着色していないこと、即ち、可視光に対して高い透過性を示すことが望ましい。具体的には、感熱剥離層の光吸収率が、可視光に対し、50%以下、好ましくは10%以下である。

尚、前記熱転写シートには、独立した感熱剥離層を設ける代わりに、前記の感熱材料を光熱変換層塗布液に添加して光熱変換層を形成し、光熱変換層と感熱剥離層とを兼ねるような構成とすることもできる。

【0149】

熱転写シートの画像形成層が塗設されている側の最表層の静摩擦係数を 0.35 以下、好ましくは 0.20 以下にすることは好ましい。最表層の静摩擦係数を 0.35 以下とすることで熱転写シートを搬送する際のロール汚れをなくし、形成される画像を高画質化し得る。静摩擦係数の測定法は特願 2 0 0 0 - 8 5 7 5 9 の段落 (0011) に記載の方法に従う。

【0150】

画像形成層の層厚（乾燥層厚）としては、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ がより好ましい。画像形成層の表面粗さ R_a は $0.04 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.06 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。表面粗さ R_a は J I S B 0 6 0 1 で測定することができる。

Ra 値は、表面粗さ測定機 (Surfcom, 東京精機 (株) 製) 等を用いて JIS B0601 に基づき測定することができる。画像形成層の表面硬さがサファイヤ針で 10 g 以上であることが好ましい。米国連邦政府試験基準 4046 により熱転写シートに帯電させた後、熱転写シートを接地後 1 秒後の画像形成層の帯電電位が -100 ~ 100V であることが好ましい。画像形成層の表面抵抗が 23℃、55%RH で $10^9 \Omega$ 以下であることが好ましい。

【0151】

画像形成層のスモースター値は 4 mmHg 以下であることが好ましく、1 mmHg 以下であることがより好ましい。前記スモースター値が 4 mmHg 以下であると、画像形成層から受像面への転写性が良好となり、形成転写画像の画質をより高画質化できる。前記スモースター値は、拡散型半導体圧力変換器を利用して測定することができる。該測定器は、測定対象物の表面平滑度によって変化する空気の流入量を圧力として測定できる測定器であり、スモースター値はこの測定された圧力として示される。具体的には、真空ポンプを内設する管の片端に面積 a_1 の対物ヘッドと、該対物ヘッドと真空ポンプとの間に面積 a_2 の絞りとを有する管を準備し、前記対物ヘッドを測定する試料（ここでは熱転写シート）の表面（ここでは画像形成層）に接触させ、前記真空ポンプにより管内の空気を吸入する。このときの前記絞りと対物ヘッドとの間の管内圧力 P は a_1 及び a_2 の面積比により変化し、下記式で表すことができる。

【0152】

測定試料により a_2 は変化し、前記圧力 P は、各測定物の表面の平滑度（スモースター値）を表す。

$$P = (a_2 / a_1) P_z \quad [P_z : \text{大気圧}]$$

本発明でいうスモースター値は、特に断りがない場合は「デジタルスモースター DSM-2」（竹中システムズ製）等の装置により、23℃ 55%RH で測定した値を指すものとする。

【0153】

画像形成層の光沢度は 1.2 ~ 4 であることが好ましく、1.5 ~ 3 であることがより好ましい。光沢度は垂直方向から 25° 及び 75° の角度で熱転写シ-

トに光を照射し、45°-の方向の受光センサーで反射光により分光測光した L^* 値の比 $L^*(25^\circ)/L^*(75^\circ)$ で表すことができる。

【0154】

本発明の記録用支持体としては下記に述べる受像シートを用いることが好ましい。

[受像シート]

(層構成)

受像シートは、通常、支持体と、その上に、1以上の受像層が設けられ、所望により、支持体と受像層との間にクッション層、剥離層、及び中間層のいずれか1層又は2層以上を設けた構成である。また、支持体の受像層とは反対側の面に、バック層を有すると、搬送性の点で好ましい。

【0155】

(支持体)

支持体としては、プラスチックシート、金属シート、ガラスシート、樹脂コート紙、紙、及び各種複合体等のような通常のシート状の基材が挙げられる。プラスチックシートの例としては、ポリエチレンテレフタレートシート、ポリカーボネートシート、ポリエチレンシート、ポリ塩化ビニルシート、ポリ塩化ビニリデンシート、ポリスチレンシート、スチレン-アクリロニトリルシート、ポリエステルシート等を挙げることができる。また、紙としては印刷本紙、コート紙等を用いることができる。

【0156】

支持体が、微小な空隙（ボイド）を有すると、画質を向上させることができるので好ましい。このような支持体は、例えば、熱可塑性樹脂と、無機顔料や前記熱可塑性樹脂と非相溶性の高分子等からなる填料とを混合した混合熔融物を、熔融押出機によって単層又は多層のフィルムとし、更に1ないし2軸に延伸することにより作製することができる。この場合、樹脂及び填料の選定、混合比率、延伸条件等によって空隙率が決定される。

【0157】

前記熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、及びポ

リエチレンテレフタレート樹脂が、結晶性が良く、延伸性が良く、ボイドの形成も容易であるので好ましい。前記ポリオレフィン樹脂、又はポリエチレンテレフタレート樹脂を主成分とし、それに適宜少量の他の熱可塑性樹脂を併用することが好ましい。前記填料として用いられる無機顔料としては、平均粒径が1～20 μm のものが好ましく、炭酸カルシウム、クレー、けいそう土、酸化チタン、水酸化アルミニウム、シリカ等を用いることができる。また、填料として用いられる非相溶性の樹脂としては、熱可塑性樹脂としてポリプロピレンを用いる場合は、ポリエチレンテレフタレートで填料として組み合わせるのが好ましい。微小な空隙（ボイド）を有する支持体の詳細は特願平11-290570に記載されている。

尚、支持体における、無機顔料等の填料的含有率は、体積で2～30%程度が一般的である。

【0158】

受像シートの支持体の厚さは、通常10～400 μm であり、25～200 μm であるのが好ましい。また、支持体の表面は、受像層（あるいはクッション層）との密着性、又は熱転写シートの画像形成層との密着性を高めるために、コロナ放電処理、グロー放電処理等の表面処理が施されていてもよい。

【0159】

（受像層）

受像シートの表面には、画像形成層を転写し、これを固定するために、支持体上に、受像層を1以上設けることが好ましい。受像層は有機重合体バインダーを主体として形成される層であるのが好ましい。前記バインダーは、熱可塑性樹脂であることが好ましく、その例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル系モノマーの単独重合体及びその共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロースアセテートのようなセルロース系ポリマー、ポリスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル等のようなビニル系モノマーの単独重合体及びその共重合体、ポリエステル、ポリアミド等のような縮合系ポリマー、ブタジエンスチレン共重合体のようなゴム系ポリマーを挙げるこ

ができる。受像層のバインダーは、画像形成層との間の適度な接着力を得るために、ガラス転移温度 (T_g) が 90°C より低いポリマーであることが好ましい。このために、受像層に可塑剤を添加することも可能である。また、バインダーポリマーは、シート間のブロッキングを防ぐために、その T_g が 30°C 以上であることが好ましい。受像層のバインダーポリマーとしては、レーザー記録時の画像形成層との密着性を向上させ、感度や画像強度を向上させる点で、画像形成層のバインダーポリマーと同一、若しくは類似のポリマーを用いることが特に好ましい。

【0160】

受像層表面のスムースター値が 23°C 、55%RH で 5mmHg ($\approx 0.0665 \sim 6.65\text{kPa}$) 以下であることが好ましく、かつ中心線平均表面粗さ R_a が $0.04 \sim 0.3\mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは、スムースター値は 1mmHg 以下であり、中心線平均表面粗さ R_a は $0.05 \sim 0.2\mu\text{m}$ である。このことにより接触面に受像層と画像形成層とが接触し得ない多数のミクロな空隙を少なく出来、転写、更には画質の点で好ましい。前記 R_a 値は、表面粗さ測定機 (Surfcom, 東京精機 (株) 製) 等を用いて JIS B0601 に基づき測定することができる。米国連邦政府試験基準 4046 により受像シートに帯電させた後、受像シートを接地後 1 秒後の受像層の帯電電位が $-100 \sim 100\text{V}$ であることが好ましい。受像層の表面抵抗が 23°C 、55%RH で $10^9\Omega$ 以下であることが好ましい。受像層表面の静止摩擦係数が 0.2 以下であることが好ましい。受像層表面の表面エネルギーが $23 \sim 35\text{mJ}/\text{m}^2$ であることが好ましい。

【0161】

受像層上に一旦画像を形成した後、印刷本紙等へ再転写する場合には、受像層の少なくとも一層を光硬化性材料から形成することも好ましい。このような光硬化性材料の組成としては、例えば、a) 付加重合によって光重合体を形成しうる多官能ビニル又はビニリデン化合物の少なくとも一種からなる光重合性モノマー、b) 有機ポリマー、c) 光重合開始剤、及び必要に応じて熱重合禁止剤等の添加剤からなる組み合わせを挙げることができる。上記の多官能ビニルモノマーとしては、ポリオールの不飽和エステル、特にアクリル酸もしくはメタクリル酸の

エステル（例えば、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート）が用いられる。

【0162】

前記有機ポリマーとしては前記受像層形成用ポリマーが挙げられる。また、光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラズケトン等の通常の光ラジカル重合開始剤が、層中の0.1～20質量%の割合で用いられる。

【0163】

受像層の厚みは0.3～7 μm 、好ましくは0.7～4 μm である。0.3 μm 以上の場合、印刷本紙への再転写の際に膜強度が確保できる。4 μm 以下にすることで、本紙再転写後の画像の光沢が抑えられ、印刷物への近似性が改良される。

【0164】

（その他の層）

支持体と受像層との間に、クッション層を設けてもよい。クッション層を設けると、レーザー熱転写時に画像形成層と、受像層の密着性を向上させ、画質を向上させることができる。また、記録時、熱転写シートと受像シートの上に異物が混入しても、クッション層の変形作用により、受像層と画像形成層の空隙が小さくなり、結果として白ヌケ等の画像欠陥サイズを小さくすることもできる。更に、画像を転写形成した後、これを別に用意した印刷本紙等に転写する場合、紙凹凸表面に応じて受像表面が変形するため、受像層の転写性を向上することができ、また被転写物の光沢を低下させることによって、印刷物との近似性も向上させることができる。

【0165】

クッション層は、受像層に応力が加えられた際に変形し易い構成であり、前記効果を達成するには、低弾性率を有する材料、ゴム弾性を有する材料あるいは加熱により容易に軟化する熱可塑性樹脂からなるのが好ましい。クッション層の弾性率としては、室温で好ましくは0.5 MPa～1.0 GPa、特に好ましくは1 MPa～0.5 GPa、より好ましくは10～100 MPaである。また、ゴミ等の異物をめり込ませるためには、JIS K2530で定められた針入度（

25℃、100g、5秒)が10以上であることが好ましい。また、クッション層のガラス転移温度は80℃以下、好ましくは25℃以下、軟化点は50～200℃が好ましい。これらの物性、例えば、Tgを調節するために可塑剤をバインダー中に添加することも好適に行うことができる。

【0166】

クッション層のバインダーとして用いられる具体的な材料としては、ウレタンゴム、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、天然ゴム等のゴム類の他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン樹脂、可塑剤入り塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。

尚、クッション層の厚みは使用する樹脂その他の条件により異なるが、通常3～100μm、好ましくは10～52μmである。

【0167】

受像層とクッション層はレーザー記録の段階までは接着している必要があるが、画像を印刷本紙に転写するために、剥離可能に設けられていることが好ましい。剥離を容易にするためには、クッション層と受像層の間に剥離層を厚み0.1～2μm程度で設けることも好ましい。層厚が大きすぎるとクッション層の性能が現われ難くなるため、剥離層の種類により調整することが必要である。

剥離層のバインダーとしては、具体的にポリオレフィン、ポリエステル、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリパラバン酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、エチルセルロース、ニトロセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ウレタン樹脂、フッ素系樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン等のスチレン類及びこれら樹脂を架橋したもの、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、アラミド等のTgが65℃以上の熱硬化性樹脂及びそれら樹脂の硬化物が挙げられる。硬化剤としてはイソシアナート、メラミン等の一般的硬化剤を使用することができる。

【0168】

上記物性に合わせて剥離層のバインダーを選ぶとポリカーボネート、アセタール、エチルセルロースが保存性の点で好ましく、更に受像層にアクリル系樹脂を用いるとレーザー熱転写後の画像を再転写する際に剥離性良好となり特に好ましい。

又、別に、冷却時に受像層との接着性が極めて低くなる層を剥離層として利用することができる。具体的には、ワックス類、バインダー等の熱溶融性化合物や熱可塑性樹脂を主成分とする層とすることができる。

熱溶融性化合物としては、特開昭63-193886号に記載の物質等がある。特にマイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、カルナバワックスなどが好ましく用いられる。熱可塑性樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル系樹脂等のエチレン系共重合体、セルロース系樹脂等が好ましく用いられる。

【0169】

このような剥離層には添加剤として、高級脂肪酸、高級アルコール、高級脂肪酸エステル、アミド類、高級アミン等を必要に応じて加えることができる。

剥離層の別の構成は、加熱時に溶融又は軟化することによって、それ自体が凝集破壊することで剥離性を持つ層である。このような剥離層には過冷却物質を含有させることが好ましい。

過冷却物質としては、ポリ-ε-カプロラクトン、ポリオキシエチレン、ベンゾトリアゾール、トリベンジルアミン、バニリン等が挙げられる。

更に、別の構成の剥離性層では、受像層との接着性を低下させるような化合物を含ませる。このような化合物としては、シリコンオイルなどのシリコン系樹脂；テフロン、弗素含有アクリル樹脂等の弗素系樹脂；ポリシロキサン樹脂；ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール等のアセタール系樹脂；ポリエチレンワックス、アミドワックス等の固形ワックス類；弗素系、燐酸エステル系の界面活性剤等を挙げることができる。

剥離層の形成方法としては、前記素材を溶媒に溶解又はラテックス状に分散したものをブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、等の塗布法、ホットメルトによる押出しラミネーション法

などが適用でき、クッション層上に塗布し形成することができる。又は、仮ベース上に前記素材を溶媒に溶解又はラテックス状に分散したものを、上記の方法で塗布したものとクッション層とを貼り合わせた後に仮ベースを剥離して形成する方法がある。

【0170】

前記熱転写シートと組み合わされる受像シートは、受像層がクッション層を兼ねた構成であってもよく、その場合は、受像シートは、支持体／クッション性受像層、あるいは支持体／下塗り層／クッション性受像層の構成であってもよい。この場合も、印刷本紙への再転写が可能なようにクッション性受像層が剥離可能に設けられていることが好ましい。この場合、印刷本紙へ再転写後の画像は光沢に優れた画像となる。

尚、クッション性受像層の厚みは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 40 \mu\text{m}$ である。

【0171】

また、受像シートには、支持体の受像層が設けられている面とは反対側の面に、バック層を設けると、受像シートの搬送性が良化するので好ましい。前記バック層には、界面活性剤や酸化錫微粒子等による帯電防止剤、酸化珪素、PMMA粒子等によるマット剤を添加すると、記録装置内での搬送性を良化させる点で好ましい。

前記添加剤はバック層のみならず、必要によって受像層その他の層に添加することもできる。添加剤の種類についてはその目的により一概には規定できないが、例えば、マット剤の場合、平均粒径 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子を層中、 $0.5 \sim 80\%$ 程度添加することができる。帯電防止剤としては、層の表面抵抗が 23°C 、 $50\% \text{RH}$ の条件で $10^{12} \Omega$ 以下、より好ましくは $10^9 \Omega$ 以下となるように、各種界面活性剤、導電剤の中から適宜選択して用いることができる。

【0172】

バック層に用いられるバインダーとしては、ゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロース、芳香族ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、メラ

ミン樹脂、弗素樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン変性シリコン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、テフロン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリビニルアセテート、ポリカーボネート、有機硼素化合物、芳香族エステル類、弗化ポリウレタン、ポリエーテルスルホンなど汎用ポリマーを使用することができる。

バック層のバインダーとして架橋可能な水溶性バインダーを用い、架橋させることは、マット剤の粉落ち防止やバック層の耐傷性の向上に効果がある。又、保存時のブロッキングにも効果が大きい。

この架橋手段は、用いる架橋剤の特性に応じて、熱、活性光線、圧力の何れか一つ又は組み合わせなどを特に限定なく採ることができる。場合によっては、支持体への接着性を付与するため、支持体のバック層を設ける側に任意の接着層を設けてもよい。

【0173】

バック層に好ましく添加されるマット剤としては、有機又は無機の微粒子が使用できる。有機系マット剤としては、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、その他のラジカル重合系ポリマーの微粒子、ポリエステル、ポリカーボネートなど縮合ポリマーの微粒子などが挙げられる。

バック層は $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 程度の付量で設けられることが好ましい。 0.5 g/m^2 未満では塗布性が不安定で、マット剤の粉落ち等の問題が生じ易い。又、 5 g/m^2 を大きく超えて塗布されると好適なマット剤の粒径が非常に大きくなり、保存時にバック層による受像層面のエンボス化が生じ、特に薄膜の画像形成層を転写する熱転写では記録画像の抜けやムラが生じ易くなる。

マット剤は、その数平均粒径が、バック層のバインダーのみの層厚よりも $2.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 大きいものが好ましい。マット剤の中でも、 $8 \mu\text{m}$ 以上の粒径の粒子が 5 mg/m^2 以上が必要で、好ましくは $6 \sim 600 \text{ mg/m}^2$ である。これによって特に異物故障が改善される。又、粒径分布の標準偏差を数平均粒径で割った値 σ/r_n （＝粒径分布の変動係数）が 0.3 以下となるような、粒径分布の狭いものを用いることで、異常に大きい粒径を有する粒子により発生する欠陥を改

善できる上、より少ない添加量で所望の性能が得られる。この変動係数は0.15以下であることが更に好ましい。

【0174】

バック層には、搬送ロールとの摩擦帯電による異物の付着を防止するため、帯電防止剤を添加することが好ましい。帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子の他、「11290の化学商品」化学工業日報社、875～876頁等に記載の化合物などが広く用いられる。

バック層に併用できる帯電防止剤としては、上記の物質の中でも、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化錫などの金属酸化物、有機半導体などの導電性微粒子が好ましく用いられる。特に、導電性微粒子を用いることは、帯電防止剤のバック層からの解離がなく、環境によらず安定した帯電防止効果が得られるために好ましい。

又、バック層には、塗布性や離型性を付与するために、各種活性剤、シリコンオイル、弗素系樹脂等の離型剤などを添加することも可能である。

バック層は、クッション層及び受像層のTMA (Thermomechanical Analysis) により測定した軟化点が70℃以下である場合に特に好ましい。

【0175】

TMA軟化点は、測定対象物を一定の昇温速度で、一定の荷重を掛けながら昇温し、対象物の位相を観測することにより求める。本発明においては、測定対象物の位相が変化し始める温度を以てTMA軟化点と定義する。TMAによる軟化点の測定は、理学電気社製Thermoflexなどの装置を用いて行うことができる。

【0176】

前記熱転写シートと前記受像シートは、熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを重ね合わせた積層体として、画像形成に利用され得る。

熱転写シートと受像シートとの積層体は、各種の方法によって形成することができる。例えば、熱転写シートの画像形成層と受像シートの受像層とを重ねて、加圧加熱ローラに通すことによって容易に得ることができる。この場合の加熱温

度は160℃以下、もしくは130℃以下が好ましい。

【0177】

積層体を得る別の方法として、前述した真空密着法も好適に用いられる。真空密着法は、真空引き用のサクシオン孔が設けられたドラムの上に、先ず受像シートを巻き付け、次いでその受像シートよりややサイズの大きな熱転写シートを、スクイズローラーで空気を均一に押し出しながら受像シートに真空密着させる方法である。また別の方法としては、金属ドラムの上に受像シートを引っ張りつつ機械的に貼り付け、更にその上に熱転写シートを同様に機械的に引っ張りつつ貼り付け、密着させる方法もある。これらの方法の中で、ヒートローラー等の温度制御が不要で、迅速・均一に積層しやすい点で、真空密着法が特に好ましい。

【0178】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、文中で特に断りのない限り「部」は「質量部」を意味する。

【0179】

【実施例1】

—レーザー記録用熱転写シートの作製—

【バック層の形成】

【バック第1層塗布液の調製】

アクリル樹脂の水分散液	2 部
-------------	-----

(ジュリマーET410、固形分20質量%、日本純薬(株)製)

帯電防止剤(酸化スズ-酸化アンチモンの水分散物)	7.0 部
--------------------------	-------

(平均粒径: 0.1 μ m、17質量%)

ポリオキシエチレンフェニルエーテル	0.1 部
-------------------	-------

メラミン化合物	0.3 部
---------	-------

(スミチックスレジンM-3、住友化学工業(株)製)

蒸留水	合計が100部に なるよう調製した
-----	----------------------

[バック第1層の形成]

厚さ $75\mu\text{m}$ の2軸延伸したポリエチレンテレフタレート支持体(両面の R_a は $0.01\mu\text{m}$)の一方の面(裏面)にコロナ処理を施し、バック第1層塗布液を乾燥層厚みが $0.03\mu\text{m}$ になるよう塗布した後 180°C で30秒間乾燥して、バック第1層を形成した。支持体の長手方向のヤング率は 450Kg/mm^2 ($\approx 4.4\text{GPa}$)で、幅方向のヤング率は 500Kg/mm^2 ($\approx 4.9\text{GPa}$)である。支持体の長手方向の $F-5$ 値は、 10Kg/mm^2 ($\approx 98\text{MPa}$)、支持体幅方向の $F-5$ 値は、 13Kg/mm^2 ($\approx 127.4\text{MPa}$)であり、支持体の 100°C 、30分での熱収縮率は長手方向が 0.3% で、幅方向が 0.1% である。破断強度は長手方向が 20Kg/mm^2 ($\approx 196\text{MPa}$)で、幅方向が 25Kg/mm^2 ($\approx 245\text{MPa}$)、弾性率は 400Kg/mm^2 ($\approx 3.9\text{GPa}$)である。

[バック第2層塗布液の調製]

ポリオレフィン	3.0部
(ケミパールS-120、27質量%、三井化学(株)製)	
帯電防止剤(酸化スズ-酸化アンチモンの水分散物)	2.0部
(平均粒径: $0.1\mu\text{m}$ 、17質量%)	
コロイダルシリカ	2.0部
(スノーテックスC、20質量%、日産化学(株)製)	
エポキシ化合物	0.3部
(ディナコールEX-614B、ナガセ化成(株)製)	
蒸留水	合計が100部になるよう調製した

[バック第2層の形成]

バック第1層の上にバック第2層塗布液を乾燥層厚が $0.03\mu\text{m}$ になるよう塗布した後 170°C で30秒間乾燥して、バック第2層を形成した。

【0180】

[光熱変換層の形成]

[光熱変換層形成用塗布液の調製]

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、光熱変換層用塗布液を調製した。

〔光熱変換層形成用塗布液組成〕

・赤外線吸収色素（例示化合物I-2）	10部
・バインダー（表1に記載のポリアミドイミド樹脂）	200部
・N-メチル-2-ピロリドン（NMP）	2000部
・メチルエチルケトン	360部
・界面活性剤（メガファックF-177インキ化学工業社製）	1部
・下記組成のマット剤分散物	14.1部

マット剤分散物の調製

平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の真球シリカ微粒子（日本触媒（株）製シーホスターKE-P150）10部、分散剤ポリマー（アクリル酸エステルスチレン共重合体ポリマー。ジョンソンポリマー（株）製ジュンクリル611）2部、メチルエチルケトン16部及びNメチルピロリドン64部を混合し、これと直径2mmのガラスビーズ30部を容量200mlのポリエチレン製容器にいれてペイントシェーカー（東洋精機製）で2時間分散してシリカ微粒子の分散物を得た。

【0181】

〔支持体表面への光熱変換層の形成〕

厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（中心線平均粗さ $R_a=0.04\mu\text{m}$ ）の一方の表面上に、上記の塗布液を回転塗布機（ホワイラー）を用いて塗布した後、塗布物を 120°C のオーブン中で2分間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成した。得られた光熱変換層は、波長700～1000nmの範囲では808nm付近に吸収極大があり、その吸光度（光学密度；OD）を測定したところ、 $OD=1.0$ であった。走査型電子顕微鏡により光熱変換層の断面を観察したところ、層厚の平均は $0.3\mu\text{m}$ であった。

【0182】

〔画像形成層の形成〕

〔画像形成層（A）用塗布液の調製〕

下記に示されるバインダー、チクソトロピック剤、および分散剤を予めスター

ラーにより溶剤に溶解し、次いでこの溶液に雲母顔料を加え、超音波分散機により分散を行った。その分散物に更に溶剤を加えて、最終的に下記組成の画像形成層（A）形成用塗布液を調整した。

（画像形成層（A）形成用塗布液組成）

	質量部
ポリビニルブチラール	65部
（電気化学工業（株）製、デンカブチラール#2000-L、ビカット軟化点57℃）	
雲母顔料	30部
（メルク・ジャパン（株）、商品名二酸化チタンコートパール顔料Iriodin123、粒径5～25 μm 、粒子厚0.2～0.5 μm ）	
分散剤	0.4部
高分子ポリカルボン酸長鎖アミン塩（楠本化成（株）、商品名ディスパロン#1831）	
チクソトロピック剤	9部
脂肪酸アマイド（楠本化成（株）、商品名ディスパロン6900-20X、固形分20%）	
チクソトロピック剤	26部
酸化ポリエチレン（楠本化成（株）、商品名ディスパロン4200-10、固形分10%）	
n-プロピルアルコール	550部

【0183】

次に、下記の成分をスターラーで攪拌しながら混合して、画像形成層（A）用塗布液を調製した。

（画像形成層（A）用塗布液組成）

・ 上記画像形成層（A）形成用塗布液	185.7部
・ ポリビニルブチラール	11.9部
（「エスレック B BL-SH」、積水化学工業（株）製）	
・ ワックス系化合物	
ステアリン酸	10部

・ロジン 11.4部

(「KE-311」、荒川化学(株)製)

(成分:樹脂酸80~97%;樹脂酸成分:アビエチン酸30~40%、ネオアビエチン酸10~20%、ジヒドロアビエチン酸14%、テトラヒドロアビエチン酸14%)

・界面活性剤 2.1部

(「メガファックF-176PF」、固形分20%、大日本インキ化学工業社製)

・無機顔料 7.1部

(「MEK-ST」、30%メチルエチルケトン溶液、日産化学(株)社製)

・n-プロピルアルコール 1050部

・メチルエチルケトン 295部

得られた画像形成層用塗布液中の粒子を、レーザー散乱方式の粒度分布測定器を用いて測定したところ、平均粒径 $0.25\mu\text{m}$ であり、 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は、0.5%であった。

【0184】

[熱転写シート(A)の作製]

光熱変換層を設置したポリエステル支持体(東レ(株)製)の上に、上記塗布液をホワイラーを用いて1分間塗布した後、塗布物を 100°C のオーブン中で2分間乾燥することにより、画像形成層(A)を有する熱転写シート(A)を作製した。

画像形成層(A)の断面を走査型電子顕微鏡により測定したところ、その膜厚は平均で $0.7\mu\text{m}$ であり、また雲母顔料の平板面が支持体とほぼ平行に配列されていることが観察された。またその色相は銀色であり光沢度を測定したところ、2.7の値が得られた。光沢度の測定は、光沢度測定用分光測色計(ミノルタ(株)製、商品名CM-512m3)を使用し、試料面の垂直軸方向から 25° および 75° の角度の方向から、キセノンパルス光照射し、垂直軸から 45° の方向の受光センサーで反射光を受光して分光測色し L^* 値を測定した。 L^* 値の 25° と 75° の入射時の値の比、 $L^*(25^{\circ})/L^*(75^{\circ})$ を求めた。

【0185】

[画像形成層(B)用塗布液の調整]

下記の組成の非光沢色材層形成用の塗布液を準備した。

(画像形成層 (B) 形成用塗布液組成)

(イエロー顔料分散母液組成)	重量部
ポリビニルブチラール (電気化学工業 (株) 製、デンカ ブチラール # 2000-L、ビカット軟化点 57℃)	12
イエロー顔料 (C. I. P. Y. 14)	12
分散助剤 (ソルスパス S-20000、ICI (株) 製)	0.8
n-プロピルアルコール	110

上記母液にガラスビーズ 100 g を加え、ペイントシェーカーにて 2 時間分散した。ついで、下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、イエロー画像形成用塗布液を調製した。

(画像形成層 (B) 用塗布液組成)

イエロー画像形成用塗布液	重量部
上記イエロー顔料分散母液	20
n-プロピルアルコール	60
ステアリン酸アミド	0.5
界面活性剤 (メガファック F-176PF、大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.05

【0186】

[熱転写シート (B) の作製]

ブラックについては上記イエロー顔料の代わりに、それぞれ C. I. P. R. 57:1、C. I. P. B. 15:4、カーボンブラック顔料 (三菱化学 (株)、MA-100) を用いて、画像形成層 (B) 用塗布液を調製し、また上記の画像形成層 (A) を有する熱転写シート (A) の作製と同様にして、イエロー、マゼンタ、シアン、およびブラックの画像形成層 (B) をそれぞれ有する熱転写シート (B) を作製した。

熱転写シート (A) 及び (B) の表面粗さ (中心線平均粗さ) R_a は $0.08 \mu\text{m}$ であり、また受像材料の R_a 値は $0.13 \mu\text{m}$ 、スムースター値は 0.7 mH g 以下であった。ここで、 R_a 測定は、東京精密 (株) 製の装置を用い、測

定条件は、縦倍率 2000 倍、粗さカットオフ値 0.08 mm、基準長さ 2.50 mm、送り速度 0.1 mm/秒とした。また、スムースター値測定は、東英電子工業（株）の透気度・平滑度測定器（デジタル・スムースター）を用いた。

【0187】

[受像シートの作製]

下記の組成のクッション層用塗布液及び受像層用塗布液を調製した。

1) クッション層形成用塗布液

- ・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 20部
(主バインダー)
(「MPR-TSL」、日信化学(株)製)
- ・可塑剤 10部
(「パラプレックスG-40」、CP. HALL. COMPANY社製)
- ・界面活性剤(フッ素系:塗布助剤) 0.5部
(「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・帯電防止剤(4級アンモニウム塩) 0.3部
(「SAT-5 Super(IC)」、日本純薬(株)製)
- ・メチルエチルケトン 60部
- ・トルエン 10部
- ・N,N-ジメチルホルムアミド 3部

【0188】

2) 受像層用塗布液

- ・ポリビニルブチラール 8.0部
(「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)
- ・帯電防止剤 0.7部
(「サンスタット2012A」、三洋化成工業(株)製)
- ・界面活性剤 0.1部
(「メガファックF-177」、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 20部
- ・メタノール 20部

・ 1-メトキシ-2-プロパノール

50部

【0189】

小幅塗布機を用いて、白色PET支持体〔東レ（株）ルミラーE-68L、厚み $135\mu\text{m}$ 〕上に、上記のクッション性中間層用塗布液を塗布、乾燥し、次に受像層用塗布液を塗布、乾燥した。乾燥後のクッション性中間層の膜厚が約 $20\mu\text{m}$ 、受像層が約 $2\mu\text{m}$ となるように塗布量を調節した。作製した材料はロール形態で巻き取り、1週間室温で保存後、評価した。

尚、上記熱転写シート、受像材料の表面のうねり（表面粗さ計で、縦倍率2000倍、カットオフ値8mm、基準長さ5mm、送り速度 $0.15\text{mm}/\text{秒}$ で測定）は、共に $2\mu\text{m}$ 以下であった。また同様に下記の実施例においてもうねりはいずれも $2\mu\text{m}$ 以下であった。

【0190】

〔転写画像の形成〕

〔受像シートへの画像形成層（A）及び画像形成層（B）のレーザー熱転写〕

直径1mmの真空サクション孔（ $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ のエリアに1個の面密度）が開けられている直径25cmの回転ドラムに、上記実施例1で作製した受像シート（ $25\text{cm}\times 35\text{cm}$ ）を巻き付け、吸着させた。次いで $30\text{cm}\times 40\text{cm}$ の上記ブラックの熱転写シート（B）を受像シートから均等にはみ出すように重ね、スクイーズローラーでスクイーズさせつつ、サクション孔に空気が吸われるように密着、積層した。サクション孔が塞がれた状態での減圧度は1気圧に対して -150mmHg であった。上記のドラムを回転させ、ドラム上の積層体の表面に外側から波長808nmの半導体レーザー光（出力定格1Wのマルチモード半導体レーザー）を、光熱変換層の表面に集光し、回転ドラムの回転方向（主走査方向）に対して直角方向に移動させながら（副走査）、積層体へのレーザー画像記録を行った。レーザー照射条件は以下の通りである。

レーザーパワー； 300mW

ビーム径；主走査方向 $15\mu\text{m}$ （ガウシアン分布）、副走査方向 $24\mu\text{m}$ （矩形状ビーム）

主走査速度 ； $5\text{m}/\text{秒}$

副走査ピッチ； $30\text{ }\mu\text{m}$

環境温湿度 ； 25°C 、 50 \% RH

【0191】

レーザ照射が終わった後、受像シートをドラムに固定したまま、熱転写シート（B）の支持体を手で引き剥がし画像を形成した。この黒色画像の上に、イエローの熱転写シート（B）、光沢顔料を画像形成層に含む熱転写シート（A）についてもこの順で同様にして、対応する画像信号で変調したレーザ光を照射し記録した。

【0192】

[カラー画像形成用支持体への画像形成層（A）及び画像形成層（B）の一括転写]

次に、画像が形成された上記受像シートを、アート紙に重ね合わせ、 4.5 kg/cm^2 の圧力、 130°C 、 4 m/秒 の速度で熱ローラを通したのち、受像シートの白色PETフィルムを剥がし取り、転写インク画像を載せた受像第二層をアート紙上に残してカラー画像が得られた。高光沢画像部分は金色画像と銀色画像の二種類あり、金色光沢の画像をルーペで拡大観察したところ、アート紙の上に銀色ベタ（ 100 \% 転写）画像、イエロー網点画像、黒色網点画像がこの順に重なって金色を呈していることが観察された。一方、銀色画像の部分をルーペで観察したところ、銀色のベタ（ 100 \% 転写）であり、イエローや黒色の網点の重なりは認められなかった。

【0193】

このようなシステム構成における熱転写シートの評価を以下のように行った。

・感度の評価

主走査速度を $1\sim 10\text{ m/秒}$ に変化させ、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 正方形ドットのエッジ形状がきれいに発現する速度を感度の指標とする。数字の大きい方が高感度であり、3以上が良好な性能を示すものである。

・解像度の評価

主走査速度 5 m/秒 で細線が形成できる最小の幅で示す。数値が小さいほどよい。（単位は μm である。）

以上の結果を表 1 に示した。

【0194】

【表 1】

表 1						
	赤外線吸収色素	光熱変換層の バインダー樹脂	平板状無機化合物 粒子	チクソトロピック剤	感度	解像度 (μm)
実施例 1	I-2	例示化合物(6)	雲母顔料 (Iriodin123)	脂肪酸アמיד 酸化ポリエチレン	5	100
実施例 2	I-2	例示化合物(6)	合成雲母	脂肪酸アמיד 酸化ポリエチレン	6	20
実施例 3	I-2	例示化合物(6)	三塩化ビス マス	脂肪酸アמיד 酸化ポリエチレン	5	100
実施例 4	I-2	例示化合物(6)	雲母顔料 (Iriodin323)	脂肪酸アמיד 酸化ポリエチレン	5	100
実施例 5	I-2	例示化合物(6)	雲母顔料 (Iriodin323)	脂肪酸アמיד 酸化ポリエチレン	4	100
比較例 1	I-2	例示化合物(6)	雲母顔料 (Iriodin323)	なし	測定不可	測定不可

【0195】

〔実施例 2〕

実施例 1 における雲母顔料（粒径 $5\sim 25\mu\text{m}$ ）の代わりに、粒径 $1\sim 5\mu\text{m}$ の合成雲母（コープケミカル（株）製、商品名ミクロマイカMK-100）を用いた以外は実施例 1 と同じ方法により熱転写シート、及び受像シートを作成した。画像形成層（A）の膜厚、光沢度、Ra値、表面のうねり、スムースター値はそれぞれ、 $0.7\mu\text{m}$ 、1.8、 $0.07\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、1mmHgであった。実施例 1 と同様の方法によりレーザー熱転写記録を行ったところ、光沢のある高画質な画像が得られた。

【0196】

〔実施例 3〕

実施例 1 における雲母顔料の代わりに、三塩化ビスマスからなるパール顔料（メルク・ジャパン（株）製、商品名 BIRON）を用いた以外は実施例 1 と同じ方法により熱転写シート、および受像シートを作成した。画像形成層（A）の膜厚、光沢度、Ra値、表面のうねり、スムースター値はそれぞれ、 $0.7\mu\text{m}$ 、2.2、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、1mmHgであった。実施例 1 と同様の方法によりレーザー熱転写記録を行っ

たところ、高光沢で高画質の画像が得られた。

【0197】

[実施例4]

実施例1における画像形成層形成用塗布液の代わりに、下記の組成を有する画像形成層形成用塗布液を用いた以外は実施例1と同じ方法により熱転写シート、および受像シートを作成した。画像形成層(A)の膜厚、光沢度、Ra値、表面のうねり、スムースター値はそれぞれ、 $0.8\mu\text{m}$ 、2.3、 $0.11\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 1mmHg であった。実施例1と同様の方法によりレーザ熱転写記録を行ったところ、金色光沢で高画質の画像が得られた。

【0198】

(画像形成層(A)形成用塗布液組成)

;質量部

ポリビニルブチラール;65

(電気化学工業(株)製、デнкаブチラール#2000-L、ビカット軟化点 57°C)

雲母顔料;30

(メルク・ジャパン(株)製、酸化鉄コートパール顔料 Iriodin323、粒径5~25 μm 、粒子厚 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$)

色相調整用顔料(カーボンブラック、三菱化学(株)製、MA-100);0.65

分散剤

高分子ポリカルボン酸長鎖アミン塩;0.4

(楠本化成(株)製、商品名デイスパロン#1831)

チクソトロピック剤

脂肪酸アマイド;9

(楠本化成(株)製、商品名デイスパロン6900-20X、固形分20%)

チクソトロピック剤

酸化ポリエチレン;26

(楠本化成(株)製、デイスパロン4200-10、固形分10%)

n-プロピルアルコール;550

【0199】

実施例 1 と同様の方法により受像シートの上にレーザ熱転写を行い、その画像を更にアート紙の上に再転写した。得られた画像は金色光沢が高く、得られた画像の光沢画像部分は金色光沢を示しており、ルーペで光沢部を拡大、観察したところ、印刷本紙上に銀色ベタ画像、イエロー網点画像、黒色網点画像とがこの順に重なって金色を表現していることが観察された。また、得られた画像は光沢が高いものであった。

【0200】

[実施例 5]

実施例 1 における画像形成層 (A) 形成用塗布液の代わりに、下記の組成を有する画像形成層 (A) 形成用塗布液を用いた以外は実施例 1 と同じ方法により、膜厚 $0.9\mu\text{m}$ の画像形成層 (A) を有する熱転写シート (A) を作成した。画像形成層 (A) の光沢度、Ra 値、表面のうねり、スモースター値はそれぞれ、2.2、 $0.08\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 1mmHg であった。実施例 1 と同様の方法によりレーザ熱転写記録を行った。

【0201】

(画像形成層 (A) 形成用塗布液組成)

	質量部
バインダー；ポリビニルブチラール	52
(電気化学工業 (株) 製、商品名デンカブチラール #2000-L、 ビカット軟化点 57°C)	
バインダー；アクリル樹脂	13
(三菱レイヨン (株) 製、商品名 BR-88)	
雲母顔料	30
(メルク・ジャパン (株) 製、酸化鉄コートパール顔料 Iriodin323、粒径 $5\sim 25\mu\text{m}$ 、 粒子厚 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$)	
分散剤	
高分子ポリカルボン酸長鎖アミン塩	0.4
(楠本化成 (株) 製、商品名 ディスパロン #1831)	
チクソトロピック剤	

脂肪酸アמיד	9
(楠本化成(株)製、商品名ディスパロン6900-20X、固形分20%)	
チクソトロピック剤	
酸化ポリエチレン	26
(楠本化成(株)製、商品名ディスパロン4200-10、固形分10%)	
n-プロピルアルコール	550

【0202】

この銀光沢熱転写シート(A)および実施例1で用いたのと同じ熱転写シート(B)を使用して、実施例2と同じ受像シート上にレーザ熱転写を行った。レーザ熱転写の順序は、黒、およびイエローの順に画像形成層(B)を形成した後、最後に上記の銀光沢の画像形成層(A)を形成した。実施例1と同じ条件で印刷本紙に再転写を行ったところ、金色光沢画像と通常色カラー画像が混在した画像が得られた。光沢画像部をルーペで観察したところ、印刷本紙、銀色光沢ベタ画像、イエロー網点、ブラック網点がこの順に積層しており、そのため金色に見えることが観察された。

[比較例]

表1のように添加物を変更した以外は実施例1と同様にして熱転写画像の形成を行ったところ、表1の結果のようになった。

【0203】

【発明の効果】

本発明の多色画像形成材料は、高い金属光沢を有し、高感度で高画質なものであり、印刷分野におけるカラープルーフ(DDCP:ダイレクト・デジタル・カラープルーフ)、あるいはマスク画像を作製するのに有用な多色画像形成材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

レーザーを用いた薄膜熱転写による多色画像形成の機構の概略を説明する図である。

【図2】

レーザー熱転写用記録装置の構成例を示す図である。

【図 3】

熱転写装置の構成例を示す図である。

【図 4】

レーザー熱転写用記録装置FINALPROOFを用いたシステムの構成例を示す図である。

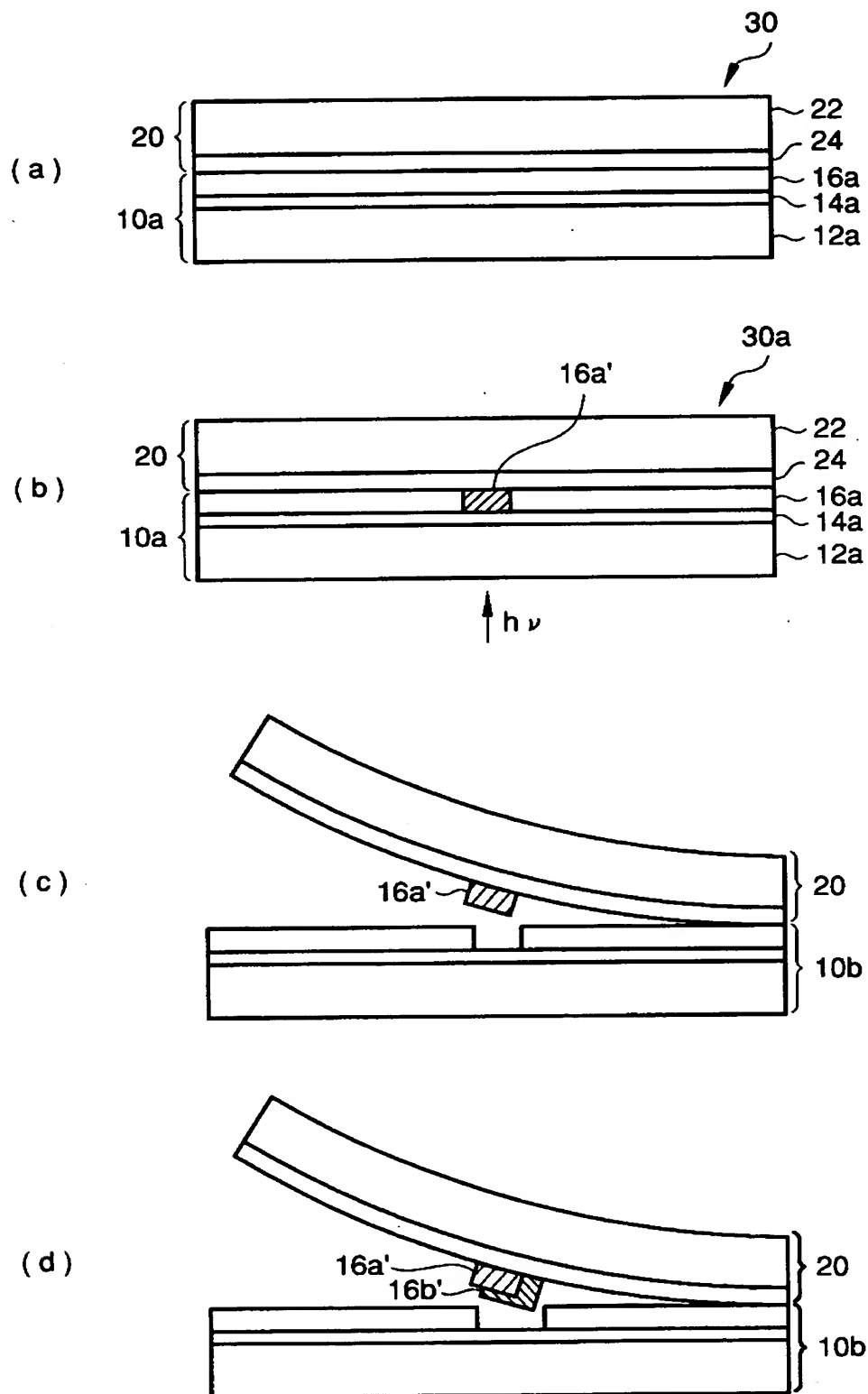
【符号の説明】

- 1 記録装置
- 2 記録ヘッド
- 3 副走査レール
- 4 記録ドラム
- 5 熱転写シートローディングユニット
- 6 受像シートロール
- 7 搬送ローラ
- 8 スクイーズローラー
- 9 カッター
- 10 a, 10 b 熱転写シート
- 10 A, 10 K, 10 C, 10 M, 10 Y 熱転写シートロール
- 12 a 支持体
- 14 a 光熱変換層
- 16 a, 16 b 画像形成層
- 20 受像シート
- 22 受像シート用支持体
- 24 受像層
- 30 積層体
- 31 排出台
- 32 廃棄口
- 33 排出口
- 34 エアー

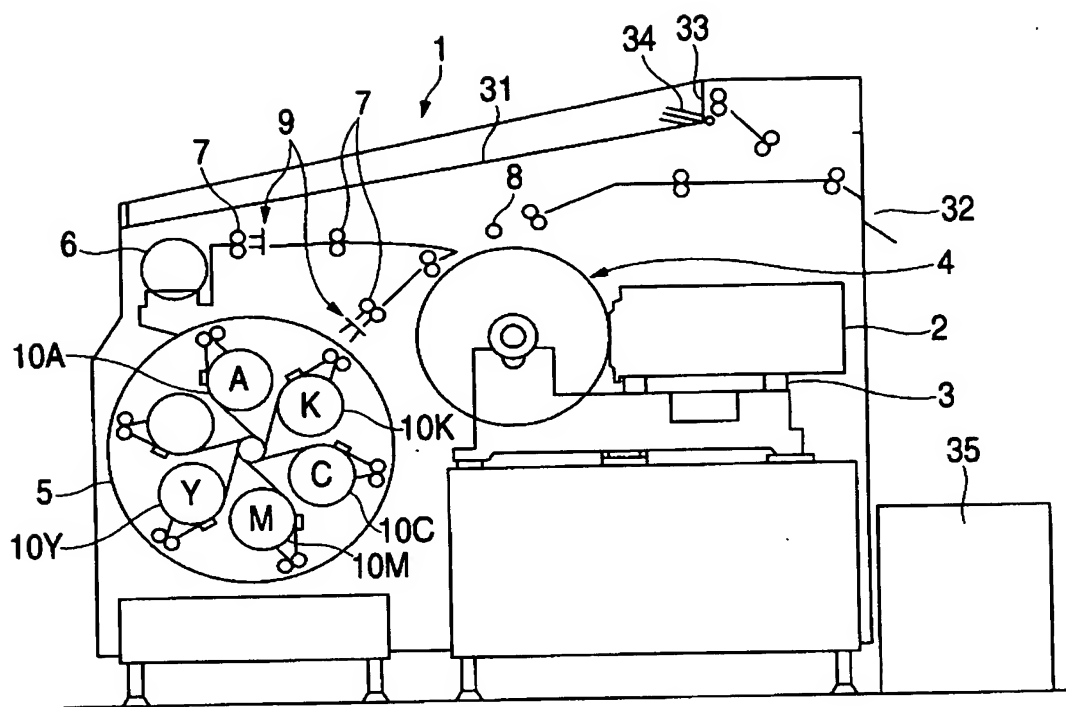
- 3 5 廃棄箱
- 4 2 本紙
- 4 3 ヒートローラ
- 4 4 挿入台
- 4 5 載置位置を示すマーク
- 4 6 挿入ローラ
- 4 7 耐熱シートでできたガイド
- 4 8 剥離爪
- 4 9 ガイド板
- 5 0 排出口

【書類名】 図面

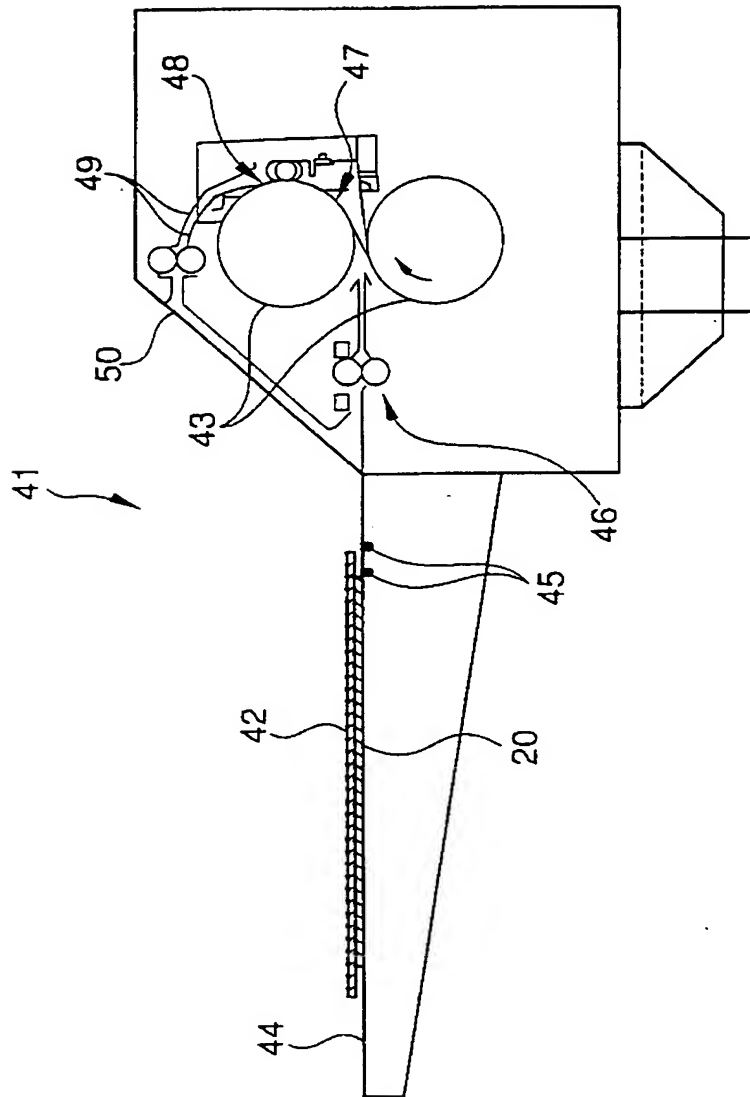
【図 1】



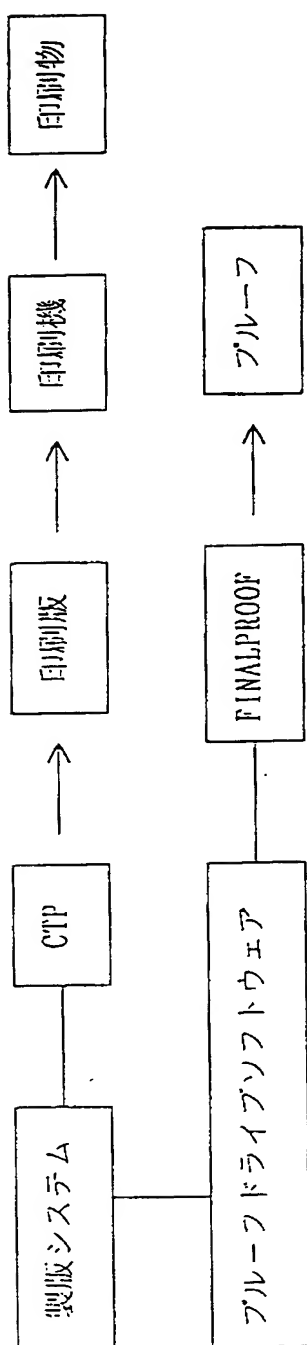
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 種々の色相の金属光沢感を付与し、性能安定性、感度及び解像度が優れた光沢画像の形成方法を提供すること。

【解決手段】 支持体上に光熱変換層と画像形成層とをこの順に積層し、光熱変換層にポリアミドイミド樹脂を含有し、画像形成層に平板状無機化合物粒子及び金属の少なくともいずれか、並びにチクソトロピック剤を含有する熱転写シート（A）、光熱変換層にポリアミドイミド樹脂を含有し、画像形成層に透過性着色物質を含有する熱転写シート（B）、並びに受像層を有する受像シートを用い、該受像層に熱転写シート（A）及び熱転写シート（B）の画像形成層をそれぞれレーザー熱転写することを特徴とする光沢画像の形成方法。

【選択図】 なし

特願 2002-184871

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社